

УДК 541.12.012.3

## **Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки**

**М. В. Тренихин, А. Г. Козлов, А. И. Низовский, В. А. Дроздов, А. В. Лавренов, А. В. Бубнов, В. П. Финевич, В. К. Дуплякин**

*МИХАИЛ ВИКТОРОВИЧ ТРЕНИХИН — кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: физико-химические методы исследования адсорбентов и катализаторов, исследование процессов диффузии в твердых телах.*

*АЛЕКСАНДР ГЕННАДЬЕВИЧ КОЗЛОВ — кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией Омского филиала Института физики полупроводников СО РАН. Область научных интересов: исследование и разработка газовых сенсоров, включая термокаталитические сенсоры, моделирование процессов в микросенсорах, исследование и моделирование процессов тепло- и массопереноса в твердых телах.*

*АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ НИЗОВСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: рентгеновские методы исследования катализаторов и твердого тела.*

*ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ИППУ СО РАН. Область научных интересов: исследование текстуры и свойств адсорбентов и катализаторов, физикохимия поверхности дисперсных систем, аналитическое оборудование.*

*АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: кислотно-основные и бифункциональные катализаторы превращений углеводородов, процессы осушки и очистки углеводородного сырья.*

*АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ БУБНОВ — ведущий инженер ИППУ СО РАН. Область научных интересов: рентгеновский дифракционный анализ адсорбентов и катализаторов.*

*ВАЛЕНТИНА ПЕТРОВНА ФИНЕВИЧ — ведущий технолог лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: промышленный синтез оксидных катализаторов и сорбентов, методы переработки и использования природного минерального сырья.*

*ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы получения моторных топлив.*

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел (3812)67-22-16, E-mail tremv@ihcp1.oscsbras.ru

644018 Омск, ул. 5-я Кордная, 29, Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН, тел. (3812)56-01-74, E-mail kozlov@obisp.oscsbras.ru

630090 Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (383)339-73-53, E-mail alexniz@inbox.ru

Как известно, активирование алюминия, т.е. удаление пассивирующей оксидной пленки и диспергирование металла, резко увеличивает его реакционную способность. В частности, активированный алюминий легко реагирует с водой, а также со спиртами и другими органическими соединениями. Такое состояние алюминия открывает широкие возможности применения металла во многих процессах.

Одним из перспективных направлений использования активированного алюминия и сплавов на его основе является экологический способ синтеза алюмооксидных соединений, применяемых в технологии получения катализаторов и носителей.

Настоящая работа посвящена проблеме получения активированного алюминия, а также рассматриваются области применения каталитически активных алюмо-

хлоридных комплексов, синтезированных на основе активированного алюминия.

### Способы активирования алюминия и его сплавов

Существующие способы активирования алюминия и сплавов на его основе можно условно разделить на две группы: химические и физические.

Известно, что соли ртути оказывают промотирующее действие на процесс химического растворения алюминия в азотной кислоте. При этом скорость реакции зависит не только от концентрации солей ртути и  $\text{HNO}_3$  и температуры, но и от формы и размера образца алюминия, подвергаемого активированию (порошок, проволока или массивный образец) [1].

При исследовании алюминиевых образцов различной геометрической формы обнаружено, что при увеличении соотношения поверхность/объем образца алюминия отношение скорости его растворения к площади уменьшается, а отношение скорости растворения к единице массы остается практически неизменной. Следовательно, в этом случае имеет место не только поверхностный каталитический эффект, связанный, вероятно, с циклическим восстановлением и окислением ртути на поверхности алюминия, но и «объемный» эффект, включающий формирование амальгамы Al-Hg.

Обработка алюминия парами иода также является традиционным способом активирования металла. В работе [2] активирование проводили при нагревании в атмосфере аргона в присутствии кристаллического иода. Предположительно, механизм данного процесса активации заключается в проникновении иода через дефекты окисленной поверхности с последующим ее разрушением в результате образования иодида алюминия.

Разработан способ активирования алюминиевого порошка, основанный на взаимодействии его с водой в сверхкритических условиях (температура 220—900 °С, давление 20—40 МПа) [3]. В водных средах в сверхкритических условиях скорость диффузии молекул воды очень велика, соответственно развивается интенсивный массоперенос, что приводит к быстрому протеканию реакции алюминия с водой. Путем варьирования условий реакции можно получать различные конечные продукты:  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Из других способов химического активирования алюминия отметим приемы обработки поверхности металла раствором  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  для удаления оксидной пленки [4—6]. Реакционная способность алюминия по отношению к воде достигается также при его сплавлении с обезвоженным гидроксидом щелочного металла с добавками меди (до 5% масс.). В настоящее время имеются разработки, использующие алюмомедный сплав в установках, генерирующих водород [7].

Физические способы получения активированного состояния алюминия основаны на воздействии внешних механических и электрофизических нагрузок. Так, например, активированный порошок алюминия образуется при электрическом взрыве алюминиевой проволоки в среде аргона (203 кПа) с добавкой водорода (10% об.) [8]. При взаимодействии данного порошка с водой получается оксид алюминия с удельной поверхностью 200—300 м<sup>2</sup>/г.

При диспергировании алюминиевых порошков методом электрического взрыва в среде водорастворимого полимера (раствор полиэтиленоксида в диоксане) оксидная пленка заменяется на полимерную [9], которая обеспечивает защиту поверхности алюминия от окисления. Таким способом достигается консервация активированного состояния.

Порошкообразный алюминий, обработанный в смеси с мелкодисперсным графитом в вибрационных мельницах, проявляет аномально высокую реакционную способность по отношению к воде. Максимальное количество водорода, соответствующее полному окислению алюминия, выделяется при массовом соотношении алюминий:углерод, равном 90:10, при этом доза поглощенной энергии при механической обработке составляет 10,8 кДж/г [10]. Можно полагать, что на первых стадиях образуется однородный композиционный продукт Al/C, в котором частицы высокодисперсного алюминия стабилизированы в среде высокодисперсного графита. При длительной механической обработке осуществляется химическое взаимодействие алюминия с углеродом с образованием кристаллической фазы  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [11].

Активирующее физическое воздействие на поверхность алюминия может быть осуществлено при использовании специальных активирующих добавок: обработкой поверхности алюминия или его сплавов активаторами или сплавлением алюминия с активирующими добавками.

Наиболее распространенным активатором, используемым для активирования по первому способу, является ртуть. При контакте алюминия со ртутью удаление (разрушение, растрескивание или растворение) оксидной пленки достигается либо путем внешней механической деформации образца [12], либо предварительной обработкой соляной кислотой, или повреждением (микроцарапанием) поверхности алюминия под пленкой металлической ртути, что приводит к его смачиванию жидким металлом. Ранее в [13] было показано, что при контакте алюминия, активированного ртутью, с парами воды и кислородом происходит образование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Затем при взаимодействии с водой при температуре 25 °С образуется  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а при 90 °С —  $\text{AlOOH}$ .

Сплавы алюминия, активированные другими металлами (Ga, Bi, Pb, Sn) при температуре 30—40 °С, также проявляют высокую реакционную способность, в частности интенсивно выделяют  $\text{H}_2$  при взаимодействии с водой [14]. Так, в случае контакта с водой сплава АГ505И5 (85% масс. Al, 5% Ga, 5% Sn, 5% In) при начальной площади поверхности образца  $(1,4\text{—}1,8) \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup> и давлении в реакторе не более 0,94 МПа максимальная скорость выделения водорода составила  $7,14 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с) [15].

Второй способ — сплавление порошкообразного алюминия с металлами-активаторами (2,5% смеси редкоземельных элементов и 2,5% сплава Гутри, содержащего Pb, Sn, Cd, Bi и In) также обеспечивает эффективное активирование металла, который приобретает способность взаимодействовать с водой при температурах 25—200 °С [16]. Активирующие добавки в подобных алюминиевых сплавах не только устраняют пассивирующую пленку на их поверхности, но и приводят к повышению уровня Ферми и, следовательно,

но, к уменьшению работы выхода электрона из металла. Это влечет за собой снижение энергии активации электронного переноса и увеличение константы скорости реакции активированного алюминия с водой.

В ИППУ СО РАН разработан способ активирования алюминия, основанный на поверхностном контакте его с жидкометаллическими сплавами In-Ga-Sn, In-Ga [17]. По результатам изучения данного способа активирования алюминия с использованием эвтектики In-Ga (24% масс. In, температура плавления 16 °С) было сделано следующее предположение относительно механизма процесса активирования алюминия. Поверхностный оксидный слой разрушается жидким сплавом, что приводит к увеличению эффективной реакционной поверхности. Происходящее затем проникновение компонентов жидкого сплава In-Ga по границам зерен поликристаллического алюминия и диффузия галлия в объем зерен делает алюминий и его сплавы хрупкими при механических нагрузках. Полученный продукт проявляет высокую реакционную способность в отношении взаимодействия с водой и органическими соединениями, в том числе хлорпроизводными углеводородов.

Для более полного понимания механизма активирования алюминия жидким галлием или сплавами на его основе необходимо проанализировать результаты исследований процессов, происходящих при взаимодействии этих металлов.

#### Физико-химические основы активирования алюминия галлием и сплавом Ga-In

Механизм взаимодействия жидкого галлия с алюминием изучается на протяжении длительного времени. Одна из первых работ по исследованию этой системы датируется 1878 годом и до настоящего времени научный интерес к ее изучению не ослабевает.

При контакте галлия с алюминием наблюдается эффект быстрого проникновения жидкого металла по границам зерен поликристалла алюминия. Система Al-Ga является в своем роде рекордсменом по проявлению данного эффекта. Образование трещинообразных каналов в поликристалле алюминия по границам зерен, заполненных жидким галлием, выражено наиболее ярко, а скорость их распространения, ведущая к разрушению поликристалла, максимальна. Скорость проникновения жидкого галлия по границам зерен поликристалла алюминия может составлять 0,55–30 мкм/с при температуре, близкой к комнатной [18–20].

Известно, что проникновение жидкого металла в межзеренное пространство твердого металла может вызвать его механическое растрескивание. В случае, когда металл не испытывает внешних воздействий, движущей силой проникновения является уменьшение межфазной поверхностной энергии. Для системы Al-Ga это условие может быть записано следующим образом [21]:

$$-(dG/dA) = \sigma_{Гз} - 2\sigma_{Al/Ga}$$

где  $-(dG/dA)$  — изменение свободной энергии системы Al-Ga на единицу площади;  $\sigma_{Гз}$  — энергия границ зерен;  $\sigma_{Al/Ga}$  — межфазная поверхностная энергия системы Al-Ga.

Из данного соотношения следует, что при наличии в образце алюминия границ кристаллических зерен с энергий менее чем  $2\sigma_{Al/Ga}$  величина изменения сво-

бодной энергии будет положительна и самопроизвольного проникновения галлия не происходит. Возрастание величины  $\sigma_{Гз}$  является одной из движущих сил процесса проникновения жидкого металла в межзеренное пространство [21].

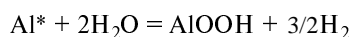
Структурные и ориентационные превращения кристаллических зерен в алюминии при взаимодействии с галлием полностью контролируются диффузионными процессами [22–25]. Для системы Al-Ga наблюдается диффузионно-индуцированная миграция границ зерен — явление, при котором диффузия атомов вдоль зерен сопровождается миграцией их границ [23]. Установлено, что галлий проникает в объем поликристалла алюминия на расстояния, превышающие на 6–7 порядков те значения, которые следуют из экстраполяции данных о коэффициентах объемной гетеродиффузии, полученных методом радиоактивных изотопов для монокристалла алюминия [24]. По данным работы [23], коэффициенты зернограничной диффузии изотопа  $^{72}\text{Ga}$  в Al превышают на четыре порядка коэффициенты объемной диффузии того же изотопа при температуре 380 °С.

Диффузионные процессы играют существенную роль в охрупчивании алюминия и его сплавов жидким галлием [26–28]. Они способствуют образованию микропустот на границах зерен и повышению уровня микронапряжений на первой стадии разрушения поликристалла алюминия, где решающую роль играет диффузия по границам зерен. На второй стадии, когда превалирует объемная диффузия, наблюдается релаксация микронапряжений, а также повышение прочностных свойств по сравнению с исходным состоянием.

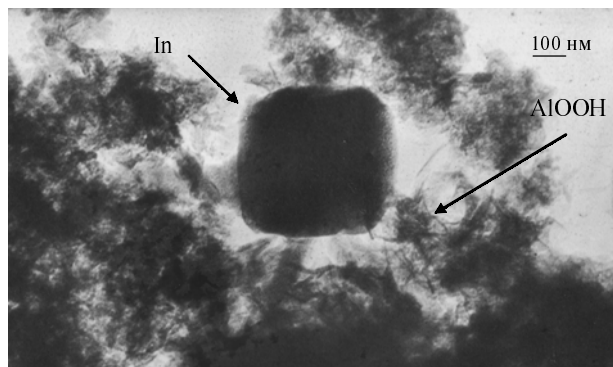
Имеется ряд работ, посвященных количественному определению диффузионных характеристик системы Al-Ga [4, 29, 30]. Оценка коэффициента диффузии галлия в алюминии, проведенная методом рентгено-спектрального микроанализа в работе [30], дает величину порядка  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с при 130–400 °С. Значения скорости проникновения жидкого галлия по границам зерен алюминия чистотой 99,999% находятся в интервале 0,5–30 мкм/с [4]. Авторами данной работы установлено, что по границам зерен образуются трещинообразные каналы, имеющие почти параллельные стенки и заполненные жидким галлием. Толщина каналов составляет 1–3 мкм, а их длина изменяется со временем по линейному закону.

Некоторые особенности диффузионных процессов в тройных системах Al-Ga-In рассмотрены в работах [31, 32]. Авторами проведено исследование процесса проникновения жидкого сплава In-Ga и последующей диффузии Ga в алюминиевых сплавах А-5, АК5М-2 и АД-1. Значения коэффициента объемной диффузии галлия в поликристаллических алюминиевых сплавах при температурах 20–35 °С, полученные по данным рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, составляют порядка  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с.

Экспериментальные исследования показали, что алюминий, активированный жидким сплавом In-Ga, при взаимодействии с водой (20 °С) образует смесь гидроксидов псевдобемитной и байеритной структуры:



(Al\* — активированный алюминий).



Продукты взаимодействия алюминия, активированного жидким металлическим сплавом In-Ga, с водой

На дифрактограммах образцов, полученных после взаимодействия активированного алюминия с водой, зафиксированы лишь фазы гидроксидов алюминия (в основном псевдобемита и в небольших количествах байерита и нордстрандита) и металлического индия. Отсутствие галлия и (или) его соединений на дифрактограммах может быть объяснено тем, что если индий не взаимодействует с водой, то галлий окисляется водой и в последующем, вероятно, встраивается в решетку гидроксида алюминия [33].

Аналогичная информация получена методом электронной микроскопии при анализе морфологических особенностей продуктов данного взаимодействия (см. рисунок).

#### Применение активированного алюминия

### Синтез оксидных носителей и катализаторов

Растворением металлического активированного алюминия в воде или в водных растворах органических кислот можно получать различные полиморфные модификации гидроксида алюминия в зависимости от температуры, которые при заданных режимах термообработки дают различные алюмооксидные фазы [34].

По текстурным параметрам приготовленные оксидные материалы могут существенно отличаться от известных пористых оксидов алюминия и прежде

всего по распределению мезопор по размерам и по термоустойчивости пористой структуры. Это, вероятно, связано с формированием более плотного каркаса дисперсных первичных частиц в таких системах.

В табл. 1 представлены данные по фазовому составу, размер первичных частиц, рассчитанные по областям когерентного рассеяния, а также характеристики пористой структуры, полученные методами адсорбционной и ртутной порометрии для образцов оксидов алюминия, синтезируемых из гидроксидов на основе активированного алюминия со структурой байерита, псевдобемита и аморфного гидроксида [35].

В случае растворения активированного алюминия в растворах солей катионы из раствора вводятся в продукт реакции в момент образования и роста частиц алюмогидрогелей, что позволяет получать оксидные материалы сложного химического состава и разной структуры. Так, осаждение ионов  $Mg^{2+}$  при растворении активированного алюминия в растворе  $Mg(NO_3)_2$  приводит к получению смешанных гидроксидных систем  $Al(OH)_3-Mg(OH)_2$ , которые при последующем прокаливании дают шпинелеподобные алюмомагние-вые системы [36]. Такие материалы обладают однофазностью, высокоразвитой поверхностью и пористостью, высокой дисперсностью и необычной морфологией первичных частиц. Для них характерно смещение фазовых переходов в высокотемпературной области на 200–300 °С, что приводит к сохранению высокой удельной поверхности (более 100 м<sup>2</sup>/г) и пористости (удельный объем пор до 0,7 см<sup>3</sup>/г) после термообработки при 1000 °С. Эти материалы перспективны как термостабильные пористые носители для катализаторов высокотемпературных процессов.

Известно, что для получения носителей и катализаторов, а также для синтеза пористых неорганических мембран, адсорбентов и т.д. широкое применение находит золь-гель технология [37]. Важной особенностью данного метода является возможность синтеза нанодисперсных материалов с регулируемой пористостью и узким распределением пор по размерам. Как правило, золь-гель способ включает несколько стадий, реализуемых в различных средах с использованием дорогостоящих реагентов и методов разделения.

В работе [38] предложен золь-гель способ получения однородно-пористых алюмооксидных и сложных

Таблица 1

Фазовый состав и характеристики пористой структуры оксидов алюминия, полученных дегидратацией гидроксидов алюминия различной структуры

Исходный образец	Температура прокаливания, °С (продолжительность 8 ч)	Фазовый состав	Диаметр частиц, нм	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г			Радиус пор, нм	Вид распределения
					микропоры	мезопоры	макропоры		
№ 1	600	$\eta-Al_2O_3$	6–7	285	0,02	0,23	0,91	2,8	Бимодальное
	1000	$\eta-Al_2O_3$	15–20	88	—	0,24	0,96	4,0	То же
№ 2	600	$\gamma-Al_2O_3$	3–4	256	0,007	0,48	0,18	2,5	—
	1000	$\gamma-Al_2O_3$	10–12	119	—	0,39	0,14	4,3	Мономодальное
№ 3	600	Аморфная фаза	—	307	—	0,10	Нет	2,2	То же
№ 4	600	$\gamma-Al_2O_3$	5–6	283	—	0,42	Нет	2,2	—

Примечание. Образец № 1 — структура байерита; образцы № 2 и № 4 — структура псевдобемита; образец № 3 — аморфный гидроксид.

алюмоиттриевых оксидных систем, по которому образование зольей осуществляется в одну стадию растворением активированного алюминия в воде или в растворах солей. Результаты изучения текстуры оксидных алюмоиттриевых систем, полученных через стадию образования зольей при растворении активированного металлизированного алюминия в растворах иттриевых солей при температурах 20–30 °С и 70–90 °С, представлены в табл. 2.

Для оксидов, полученных из зольей, характерно узкое распределение пор по размерам со средним диаметром ~4,4 нм. После высокотемпературного прокаливании на воздухе (1000 °С, 8 ч) удельный объем пор и пористость практически не снижаются, но наблюдается закономерное увеличение средних размеров мезопор до 3,4±0,1 нм при сохранении достаточно узкого их распределения, т.е. однородность упаковки первичных частиц при прокаливании не меняется. Увеличение среднего размера пор при прокаливании (1000 °С) сопровождается снижением удельной поверхности, что скорее всего связано с увеличением площади контактов первичных частиц. Данные материалы представляют интерес как однородно-пористые неорганические мембраны.

Как известно, к числу наиболее распространенных катализаторов принадлежат системы, представляющие собой металл, нанесенный на алюмооксидный носитель. Один из экологических способов получения данных катализаторов основан на обработке водой предварительно приготовленных сплавов алюминия высокой чистоты с одним или несколькими металлами [39–41]. Так, в работе [40] получали катализаторы сплавлением активированного алюминия с платиной (0,5–2%) с последующей обработкой сплава водой и термообработкой на воздухе при 400–600 °С. При таком способе приготовления катализатора можно ожидать усиления взаимодействия платины с носителем и улучшения распределения Pt по сравнению с обычными способами ее введения в сформированный носитель. Катализатор обладает высокой активностью и селективностью в процессе дегидрирования циклогексана в бензол при температурах 250–370 °С, т.е. в реакции, где обычно платиновые катализаторы работают при высоких температурах (500 °С) или же их селективность недостаточно высокая [40].

В работе [39] предложено два способа приготовления катализаторов на основе активированного алюминия. По первому из них индий и галлий в равных количествах (по 3% масс.) вводят в алюмомедный сплав, а затем сплав обрабатывают водой.

По второму способу сплав Al-Cu обрабатывают водой, содержащей эвтектическую смесь In-Ga, действие которой резко повышает реакционную способность сплава по отношению к воде. При последующем прокаливании продукта при 500 °С в течение 4 ч получаются медьсодержащие катализаторы в окисленной форме. В этом случае одновременно должно происходить формирование как носителя, так и активного компонента, что делает катализатор значительно более однородным и позволяет вводить в него необходимые добавки уже на стадии формирования.

Для оценки каталитических свойств образцов катализаторов была проведена реакция изотопного обмена  $H_2 \rightarrow D_2$ , которая позволяет судить о формах адсорбции водорода, а также оценивать возможность использования данных катализаторов в гидрогенизационных процессах. Все медьсодержащие катализаторы оказались активны в этой реакции. Изотопный обмен протекал с измеримой скоростью, начиная с 70 °С, а при температуре 200 °С и выше в выбранных экспериментальных условиях достигалось равновесие.

Таким образом, можно полагать, что данные катализаторы способны диссоциативно адсорбировать водород и, следовательно, ускорять те процессы, в которых такая адсорбция является обязательным этапом. Кроме того, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано [39], что концентрация меди в поверхностных слоях медьсодержащих катализаторов меньше, чем в объеме. Катализаторы обладают достаточно высокой дисперсностью (~2,1 нм), особенно при не слишком большом содержании меди (0,56–1% масс.). Исследования, проведенные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии, на катализаторах, полученных из сплава Cu-Al-In-Ga путем обработки его водой, показали, что одновалентная медь образуется в значительных количествах как при окислительной, так и при восстановительной обработках. Возможно, In и Ga не только способствуют активному взаимодействию сплава с водой, но и стабилизируют медь(I). Окислительное состояние In и Ga при окислительно-восстановительных обработках не изменяется, они находятся в основном в трехвалентном состоянии.

Кислотность оксидов алюминия, полученных из алюминия, активированного In и Ga, определяли методом ИК-спектроскопии по адсорбции зонда — молекулы пиридина [41]. На поверхности образцов представлены льюисовские центры, концентрация которых

Таблица 2

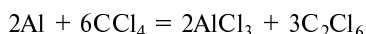
Основные текстурные параметры пористых материалов, полученных из активированного алюминия по одностадийной золь-гель технологии

Образец	Температура термообработки, °С	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г		Радиус мезопор, нм
			микропоры	мезопоры	
Al(OH) <sub>x</sub>	120	12,5	0,01	0,06	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	307	0,17	0,10	2,2
Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	346	0,20	0,25	2,2
A <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	132	0,07	0,32	3,5
Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	147	0,08	0,31	3,4

с повышением содержания In и Ga от 2 до 20% растет от 300 до 600 моль/г. Следовательно, вводя в алюминий определенное количество активаторов, можно регулировать концентрацию люсовских центров.

### Синтез алкохлорных катализаторов

Реакционная способность активированного алюминия позволяет ему в мягких условиях взаимодействовать не только с ярко выраженными протондонорными соединениями (кислоты, вода, спирты), но и с различными хлорпроизводными углеводородов, в том числе и четыреххлористым углеродом, не содержащим атомов водорода [2]:



В результате образуется хлорид алюминия, составляющий основу давно известных и применяющихся на практике каталитических систем, высокоактивных в реакциях изомеризации, олигомеризации, алкилирования углеводородов [42–44].

Чистый безводный хлорид алюминия практически не вызывает каталитических превращений углеводородов. Однако жидкие или легкоплавкие комплексы хлорида алюминия с различными ароматическими углеводородами, нитроалканами, простыми и сложными эфирами, ацилгалогенидами, четвертичными азотистыми основаниями, хлоридами переходных металлов, относящиеся к так называемым ионным жидкостям, уже при температуре, близкой к комнатной, позволяют количественно и селективно проводить процессы превращения углеводородов в технически ценные продукты. Положительными сторонами применения таких жидкокислотных систем являются их низкая летучесть и слабая коррозионная активность, пониженная чувствительность к составу сырья и отравлению побочными продуктами, возможность регенерации. Совокупность этих преимуществ позволяет эффективно использовать алюмохлоридные катализаторы в промышленной практике, например, для алкилирования бензола этеном [45] и алкилирования изобутана бутенами [46, 47].

При температуре 160–180 °С хлорид алюминия образуется при действии хлорпроизводных углеводородов и на обычном металлическом алюминии, поверхность которого покрыта оксидной пленкой [48], в то время как активированный алюминий может реагировать с хлорпроизводными уже при 20–60 °С. Формирующийся в таких мягких условиях хлорид алюминия способен давать комплексы с исходными хлорпроизводными, например типа  $AlCl_4^- \cdot CCl_3^+$ , которые являются одними из наиболее реакционно-способных систем активации углеводородов [2, 49]. Таким образом, реакция активированного алюминия с хлорпроизводными углеводородов позволяет не только упростить процесс получения безводного хлорида алюминия, но и непосредственно формировать каталитически активные алюмохлоридные системы без привлечения дополнительных реагентов.

Авторами работ [2, 50] были проведены комплексные исследования химических превращений в системах «активированный алюминий–галогенметаны ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ) — углеводороды (циклоалканы, алканы, бензол, этен)». Активация алюминия проводилась парами иода с добавлением небольших количеств *изо*- $Bu_3Al$  или  $Et_3Al$ . Последую-

щее введение в реакционную систему галогенметанов и углеводородов приводит к генерации *in situ* каталитически активных галогенидных комплексов алюминия и развитию превращений СН-компонентов. Показано, что каталитические системы такого типа позволяют эффективно превращать циклогексан в диметилдекалины, проводить реакции алкилирования адамантана алканами  $C_6$ – $C_{10}$  с получением труднодоступных алкиладамантанов и алкилирования бензола этеном с высокой селективностью по целевому этилбензолу.

Взаимодействие алюминия, активированного эвтектическим сплавом In–Ga, с *трет*-бутилхлоридом при 50 °С приводит не только к образованию *in situ* алюмохлоридного катализатора, но и протеканию на нем процессов превращения изобутена, также формирующегося в результате дегидрохлорирования исходного бутилхлорида [51]. Помимо классической олигомеризации изобутена обнаружено интенсивное протекание так называемой сопряженной олигомеризации [52], приводящей к образованию сильноветвленных алканов  $C_5^+$  и смолообразных продуктов полиеновой природы. Возможность сопряженной олигомеризации алкенов в присутствии генерируемых *in situ* алюмохлоридных комплексов является предпосылкой для рассмотрения их в качестве катализаторов для такой практически важной реакции, как алкилирование изобутана алкенами. Возможно создание новых более эффективных вариантов ее проведения на основе возобновляемой непосредственно в ходе процесса «каталитической жидкости», состоящей из частиц активированного алюминия и продуктов его взаимодействия с хлорпроизводными углеводородов.

### Заключение

Метод синтеза оксидных систем, основанный на взаимодействии активированного алюминия с водой в присутствии добавок других металлов, позволяет получать дисперсные, пористые, термостойкие оксидные материалы сложного состава и сложной структуры. Структурные, поверхностные и текстурные характеристики таких систем во многом отличны, как в качественном, так и в количественном проявлении, от свойств традиционноготавливаемых оксидных материалов.

Синтез и применение алюмохлоридных катализаторов с использованием активированного алюминия должны быть предметом тщательного исследования в фундаментальном отношении и для решения прикладных задач катализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rice R.W., Sarode D.V. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, p. 1872–1878.
2. Садыков Р.А., Самохина Р.Г., Петров П.Н. и др. Ж. прикл. химии, 2004, т. 77, № 7, с. 1144–1149.
3. Патент РФ № 2223221, опубл. 10.02. 2004.
4. Козлова О.В., Родин А.О. Поверхность, 2005, № 6. с. 42–46.
5. Лукашук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М., Пшеничная С.В. Вестн. Харьковского национального ун-та, 2005, т. 648, вып. 12 (35), с 174–177.
6. Soler L., Macanas J., Munoz M. e. a. Proc. Int. Hydrogen Energy Congr. and Exhibition, Istanbul, Turkey, 13–15 July 2005.
7. Патент РФ № 2253606, опубл. 16.02. 2004.
8. Астанкова А.П., Годымчук А.Ю., Ильин А.П. IV Ставеровские чтения. Ультрадисперсные, пористые, наноструктур-

- ные материалы: получение, свойства, применение. Красноярск, 28–29 сентября 2006. Тр. конф., с. 129–131.
9. Патент РФ № 2241721, опубл. 10.02.2004.
  10. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б. и др. Коллоид. ж., 2004, т. 66, № 6, с. 811–818.
  11. Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Борунова А.Б. и др. Там же, 2006, т. 68, № 4, с. 513–524.
  12. Pawel S.J., Manneschildt E.T. J. Nucl. Mater., 2003, v. 318, p. 355–364.
  13. Bellet J.E., Pennel M.R. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 1189–1193.
  14. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulyshev V.M., Kalmykov K.B. Journal of alloys and compounds, 2005, v. 397, p. 58–62.
  15. Трошенькин Б.А., В.Б. Трошенькин В.Б. 4-й Минский международный форум по тепло- и массообмену, 2000, Минск, т. 4, с. 246–254.
  16. Засуха В.А., Козин Л.Ф., Кормильцев Б.И. Теор. эксперим. химия, 1995, т. 31, № 4, с. 238–242.
  17. Патент РФ № 2124518, опубл. 10.01.1999, бюл. № 1.
  18. Hugo R.C., Hoagland R.G. Scripta materialia, 1998, v. 38, № 3, p. 523–529.
  19. Hugo R.C., Hoagland R.G. Ibid., 1999, v. 41, № 12, p. 1341–1346.
  20. Ludwig W., Pereiro-Lopez E., Bellet D. Acta Materialia, 2005, v. 53, p. 151–162.
  21. Hugo R. C., Hoagland R. G. Ibid., 2000, v. 48, p. 1949–1957.
  22. Ларионов Л.Н., Франчук В.Н., Максименко Е.А. и др. Металлофизика, 1991, т. 13, № 7, с. 50–57.
  23. Ларионов Л.Н., Франчук В.И., Тихонович В.М. и др. Там же, 1991, т. 13, № 8, с. 56–61.
  24. Peterson N.L., Rothman S.J. Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 3264–3272.
  25. Владимиров А.Б., Китайгородов В.Н., Клоцман С.М. и др. Физика металлов и материаловедение, 1975, т. 39, с. 94.
  26. Ларионов Л.Н., Франчук В.Н., Максименко Е.А. и др. Металлофизика, 1990, т. 12, № 1, с. 115–117.
  27. Ларионов Л.Н., Васильев М.А., Макеева И.Н. и др. Там же, 1990, т. 12, № 3, с. 127–129.
  28. Ростокер У., Мак-Кози Дж., Маркус Г. М. Хрупкость под действием жидких металлов. М.: Издательство, 1962, 192 с.
  29. Pereiro-Lopez E., Ludwig W., Bellet D. e. a. Phys. Rev. B, 2003, v. 200, p. 333.
  30. Ларионов Л. Н., Максименко Е. А., Франчук В. И. Металлофизика, 1991, т. 13, № 8, с. 56–61.
  31. Тренихин М.В. Дисс. ... канд. хим. наук, Омск, ОмГТУ, 2006.
  32. Тренихин М.В., Дулякин В.К., Низовский А.И., Козлов А.Г. Химия в интересах устойчивого развития, 2006, т. 14, с. 63–71.
  33. Тренихин М.В., Бубнов А.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дулякин В.К. Ж. физ. химии, 2006, т. 80, № 7, с. 1262–1267.
  34. Сармурзина Р.Г. Тез. докл. II Всес. совещ. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 1989, Минск, с. 248.
  35. Тренихин М. В., Дроздов В.А., Дулякин В.К. и др. Тез. докл. V Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу, 30 мая–2 июня 2006, Иркутск, с. 79.
  36. Финевич В.П., Дроздов В.А., Дулякин В.К. и др. Тез. докл. III конф. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 27–31 мая 1996 г., Ярославль, с. 188–189.
  37. Okubo T., Watanabe M., Kusakabe K. e. a. J. Mat. Sci., 1990, v. 25, p. 4822.
  38. Финевич В.П., Дроздов В.А., Дулякин В.К. и др. Тез. докл. III конф. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 27–31 мая 1996 г., Ярославль, с. 186–187.
  39. Якерсон В.И., Субботин А.Н., Гудков Б.С. и др. Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 5, с. 791–794.
  40. Сармурзина Р.Г., Якерсон В.И., Сокольский Д.В. Докл. АН СССР, 1984, т. 283, № 2, с. 427–430.
  41. Якерсон В.И., Дых Ж.Л., Субботин А.Н. и др. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, № 6, с. 918–922.
  42. Шмерлинг Л. В кн.: Химия углеводородов нефти. Пер. с англ. Под ред. Б.Т. Брукса, С.С. Куртца, С.Е. Бурда, Л. Шмерлинга. М.: Гостоптехиздат, 1959, с. 304–342.
  43. Roebuck A.K., Evering B.L. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1970, v. 9, p. 76–83.
  44. Chauvin Y., Hirschauser A., Olivier H. J. Mol. Catal., A: Chem., 1994, v. 92, p. 155–165.
  45. Макферлейн А.К. В кн.: Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. Пер. с англ. Под ред. В.Г. Липовича. М.: Химия, 1982, с. 268–279.
  46. Rhodes A.K. Oil and Gas J., 1994, v. 92, p. 52–54.
  47. Liu Z., R. Zhang, C. Xu, R. Xia. Ibid., 2006, v. 100, 40, p. 52–56.
  48. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. М.: Химия, 1970, 112 с.
  49. Басова И.А., Финевич В.П., Лавренов А.В., Дулякин В.К. Мат. V меж. конф. «Химия нефти и газа», 2003, Томск, с. 390–391.
  50. Самохина М.Г. Дисс. ... канд. хим. наук, Уфа, ИНК АН РБ УНЦ РАН, 2003.
  51. Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П. и др. Тез. докл. VII Рос. конф. «Механизмы каталитических реакций», Новосибирск, 2006, т. 2, с. 192–194.
  52. Schmerling L. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 1447–1455.

## ABSTRACTS

**New FCC catalysts of series «Luxe».** A.V.Glazov, V.N.Generalov, V.I.Gordenko, V.P.Doronin, I.V. Dupkov Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

Data on developed and introduced in practice new version of vacuum gas oil are presented. Operated conditions and results of the catalysts exploitation on two catalytic cracking installations of Omsk Refinery Plant are given.

**The current state of the process of petrol fraction catalytic reforming. The experience of production and commercial operation of new reforming catalysts of PR series.** D.I.Kir'yanov, M.D.Smolikov, V.V.Pashkov, A.G.Proskura, E.V.Zatolokina, I.E.Udras, A.S.Belyi Ross. Khim.

Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

The analysis of the current state of catalytic reforming process is carried out. The comparative data of the evaluation of different process technologies efficiency and their application in Russia and abroad are cited. The experience of modernization of reforming units operated with the periodic catalyst regeneration is summarized. The state of the reforming catalysts production in Russia and the gained experience in exploitation of PR series catalysts are presented. The results of commercial operation of new Russian reforming catalysts are listed. Thereupon the comparative evaluation of Russian and imported catalysts is given.