

УДК 542.973: 544.422: 546.62: 66.095.253.097.3

Активированный алюминий: новые аспекты формирования и применения для *in situ* синтеза алюмохлоридных катализаторов превращения углеводородов

В. А. ДРОЗДОВ^{1,2}, А. Б. АРБУЗОВ¹, М. В. ТРЕНИХИН¹, А. В. ЛАВРЕНОВ¹, М. О. КАЗАКОВ¹, В. А. ЛИХОЛОБОВ^{1,2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)²Омский научный центр Сибирского отделения РАН, проспект К. Маркса, 15, Омск 644024 (Россия)

E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru

Аннотация

Методами Оже-электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследован процесс активирования алюминия жидким металлическим сплавом Ga–In. Показано, что компоненты сплава Ga–In проникают через “биографическую” алюмооксидную пленку и распространяются по поверхности металлического алюминия. Исследовано взаимодействие активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом в среде жидкого изобутана. Обнаружено, что взаимодействие протекает в три стадии: формирование алюмохлоридных ионных комплексов и хлорида алюминия, разложение *трет*-бутилхлорида на полученных *in situ* алюмохлоридных системах, образование стабильных молекулярных комплексов хлорида алюминия с *трет*-бутилхлоридом, блокирующих дальнейшее взаимодействие хлоралкана с активированным алюминием. Полученные алюмохлоридные комплексы изучены в реакции алкилирования изобутана бутенами.

Ключевые слова: активированный алюминий, жидкий металлический сплав Ga–In, *трет*-бутилхлорид, изобутан, бутилены, алкилирование, Оже-электронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектры МНПВО

ВВЕДЕНИЕ

Металлический алюминий рассматривается как перспективный материал в области альтернативной энергетики и катализа. Так, окисляя алюминий [1] или его активированные сплавы с медью, никелем, кобальтом или цинком водой и прокаливая образованный осадок, получают адсорбенты [2] и носители катализаторов различных процессов, в частности окисления CO [3]. При использовании в качестве окислителя воды возможно одновременное получение ценного энергоносителя – водорода [4–6].

Наиболее интересное направление применения металлического алюминия в катализе – синтез катализатора *in situ* под действием реакционной среды. Первые попытки такого синтеза были связаны с электрохимическим растворением алюминия в реакционной среде (ацилгалиды с ароматическими соединениями) [7]. В работах последних лет ус-

тановлено, что прямое взаимодействие металлического алюминия с хлорорганическими соединениями приводит к превращениям углеводородов. Так, авторы работы [8], используя порошок металлического алюминия, активированного парами йода, и полигалогенметаны (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CHBr₃, CH₂Br₂), провели превращения циклогексана в диметилдекалины в мягких условиях. В работе [9] сообщается о проведении олигомеризации дец-1-ена при воздействии на металлический алюминий различных алкилхлоридов и хлоридов некоторых переходных металлов. При этом авторы отмечают высокие скорости взаимодействия металлического алюминия с *трет*-бутилхлоридом, аллилхлоридом и бензилхлоридом.

Однако известно, что под воздействием окружающей среды на алюминии “биографически” образуются оксидные слои, поэтому для перевода его в реакционноспособное состояние применяются специальные приемы активирования. В то же время должного

внимания вопросу формирования активной поверхности алюминия в литературе не уделяется.

Проведенные нами исследования [10] показали, что оксидные слои на поверхности металлического алюминия под воздействием жидкого металлического сплава (ЖМС) Ga–In разрушаются, а полученный таким способом активированный алюминий (Al*) реагирует с *трет*-бутилхлоридом (ТБХ), образуя ионные и молекулярные алюмохлоридные комплексы состава $[AlCl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$ и $AlCl_3$. В результате получен широкий спектр продуктов, распределение которых отражает основное направление реакции так называемой “сопряженной олигомеризации” образующегося промежуточного изобутана [11]. Особый интерес представляет возможность использования таких алюмохлоридных комплексов в качестве катализаторов реакции алкилирования изобутана бутенами. В этом случае их необходимо сформировать *in situ* в среде изобутана.

В данной работе приводятся результаты исследования формирования активной поверхности алюминия, его взаимодействия с ТБХ в среде изобутана при разных температурах и молярных соотношениях, а также результаты проведения реакции алкилирования изобутана бутенами на сформированных *in situ* алюмохлоридных комплексах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы образцы металлического алюминия квалификации “ч. д. а.”, марок АД-1 и АМГ-6. В качестве активатора применяли ЖМС Ga–In, содержащий 76 мас. % галлия. Активирование образцов алюминия проводили при комнатной температуре и времени контакта 24–36 ч путем нанесения капли ЖМС на поверхность исходного металлического алюминия [12]. В работе использовались ТБХ (Aldrich), жидкие изобутан и бутены (ОАО “Синтетический каучук”).

Определение морфологических, фазовых и кристаллографических характеристик образцов пленок Al_2O_3 , полученных из расплавов алюминия квалификации “ч. д. а.” и АМГ-6 при температуре 1073 К, и исследование процесса их взаимодействия с ЖМС Ga–In проведены методом просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ), с использованием микроскопа JEM 2100 Jeol (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 (Oxford Instruments). Пластинчатые образцы алюминия с ювенильной поверхностью, содержащие участки только оксидной пленки (т. е. без металлической основы), получали по методике, описанной в работе [13]. Данные участки были прозрачны при просмотре в проходящем свете, их размеры составляли 1 мм и менее. Предварительный выбор участка поверхности образца проводился с использованием оптического микроскопа.

Для исследования методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) использовали металлический алюминий марки АД-1. С целью получения максимально тонкой и гладкой оксидной пленки на ювенильной поверхности алюминия образцы переплавляли и затем разливали на нагретую стальную платформу. Размер полученных образцов составлял $10 \times 10 \times 1$ мм. Активирование образцов алюминия проводили в камере Оже-спектрометра при остаточном давлении, примерно равном 10^{-4} мм рт. ст., и температуре 293 К. Для проведения экспериментов по изучению изменения химического состава в зависимости от глубины травления поверхности алюминиевого сплава АД-1, находящегося в контакте с ЖМС Ga–In (исследование *in situ*), использовался ОЭС “Шхуна-2” (НПО “Электрон”, Рязань), снабженный ионной пушкой (Ar^+) для травления поверхностных слоев образца. Образец приводили в контакт с каплей ЖМС Ga–In, объем которой составлял около 20 мкл. Камеру с образцом вакуумировали и начинали исследования примерно через 15–20 мин после начала контакта эвтектики с алюминием. Размеры области зондирования составляли 50×50 мкм. Скорость ионного травления была равной 1–4 нм/мин.

Кинетические исследования проводили в автоклаве с перемешиванием [14] в интервале температур 300–353 К, при молярном соотношении $Al^* : ТБХ$ от 1 : 0.03 до 1 : 14 и давлении 1.5–2.0 МПа. В автоклав помещался Al^* , предварительно механически очищенный в среде аргона от продуктов взаимодействия с кислородом воздуха. Затем в автоклав по-

следовательно добавлялось рассчитанное количество ТБХ и около 40 г изобутана. Состав реакционной смеси контролировался методом газожидкостной хроматографии с отбором проб 1 раз в час. Газохроматографический анализ проводили на приборах HP 5890 Series II и ГХ-1000 “Хромос”, снабженных капиллярными колонками и пламенно-ионизационными детекторами.

Каталитические испытания в реакции алкилирования изобутана бутенами проводили при температуре 300 К и давлении 1.5–2.0 МПа. В автоклав с предварительно сформированным в среде изобутана алюмохлоридным комплексом подавались бутены с массовой скоростью 10 г/г Al^* в час. Продолжительность эксперимента составляла 1 ч. После проведения реакции непрореагировавший Al^* очищали от смолообразных продуктов в ацетоне и взвешивали. Смолообразные продукты реакции гидролизовали водным раствором NaCl с концентрацией 0.1–0.2 г/мл и экстрагировали *n*-гексаном. Полученный экстракт анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе 6890/5973N Agilent Technologies. Анализ проводили на капиллярной неполярной хроматографической колонке HP-5ms. Для ионизации использовали метод электронного удара, энергия ионизации составляла 70 эВ. Идентификацию полученных масс-спектров проводили с использованием библиотеки NIST MS SEARCH 05.

Смолообразные продукты реакции наносили на кристалл многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), выполненного из ZnSe, и регистрировали инфракрасный (ИК) спектр относительно чистого кристалла с числом накопления спектров и разрешением, равными 32 и 4 cm^{-1} соответственно, в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Все спектры записаны на приборе Nicolet 5700 Thermo Electron Corp. с дейтерированным триглицеринсульфатным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование активированного состояния алюминия

Как следует из анализа данных ПЭМ, структура оксидной пленки, полученной из

расплава алюминия квалификации “ч. д. а.”, неоднородна. Наблюдались участки пленки, состоящие из кристаллов с размерами 4–10 нм, распределенных в аморфной матрице. Кроме того, наблюдались участки пленки со структурными образованиями (с размерами до 30–50 нм), имеющими ряды кристаллической решетки с периодом 0.24 нм, что может соответствовать плоскостям (311) $\gamma-Al_2O_3$. Картины дифракции электронов данного образца соответствуют фазе $\gamma-Al_2O_3$ с межплоскостным расстоянием d_p , нм: 0.239, 0.198, 0.139 и т. д. (PDF 10-0425).

Структура оксидной пленки, полученной из расплава алюминия марки АМг-6, аналогична представленным выше данным для образца алюминия квалификации “ч. д. а.”. Анализ данных ПЭМ позволяет заключить, что наиболее характерной особенностью оксидной пленки этого образца является наличие нескольких типов структур: кристаллической, близкой по структуре к $MgAl_2O_4$, MgO, и аморфной, сравнительно тонкой.

Таким образом, полученные результаты подтверждают литературные данные [15] о том, что примеси магния (более 1 мас. %) способствуют образованию на поверхности алюминиевых сплавов пленки оксида магния.

При нанесении капли ЖМС Ga–In объемом 20 мкл на образцы алюминиевых пластинок зарегистрировано появление темного матового пятна на поверхности, распространяющегося радиально относительно центра капли. Через 50–60 мин темные области распространились по поверхности образцов на 10–15 мм от границы капли ЖМС Ga–In. Аналогичные изменения наблюдались с обратной стороны алюминиевых пластинок.

Данные электронно-микроскопического и рентгеноспектрального анализа темных участков поверхности образцов алюминия, расположенных на расстоянии 5–10 мм от границы капли ЖМС, указывают на присутствие компонентов сплава, как локализованных в виде частиц шарообразной формы, так и несформировавшихся по морфологическим признакам в отдельные образования. На рис. 1, а представлены частицы ЖМС Ga–In, расположенные на оксидной пленке. На рис. 1, б показан участок оксидной пленки, на котором не наблюдались в явном виде частицы ЖМС Ga–In, однако в рентгеновском спектре

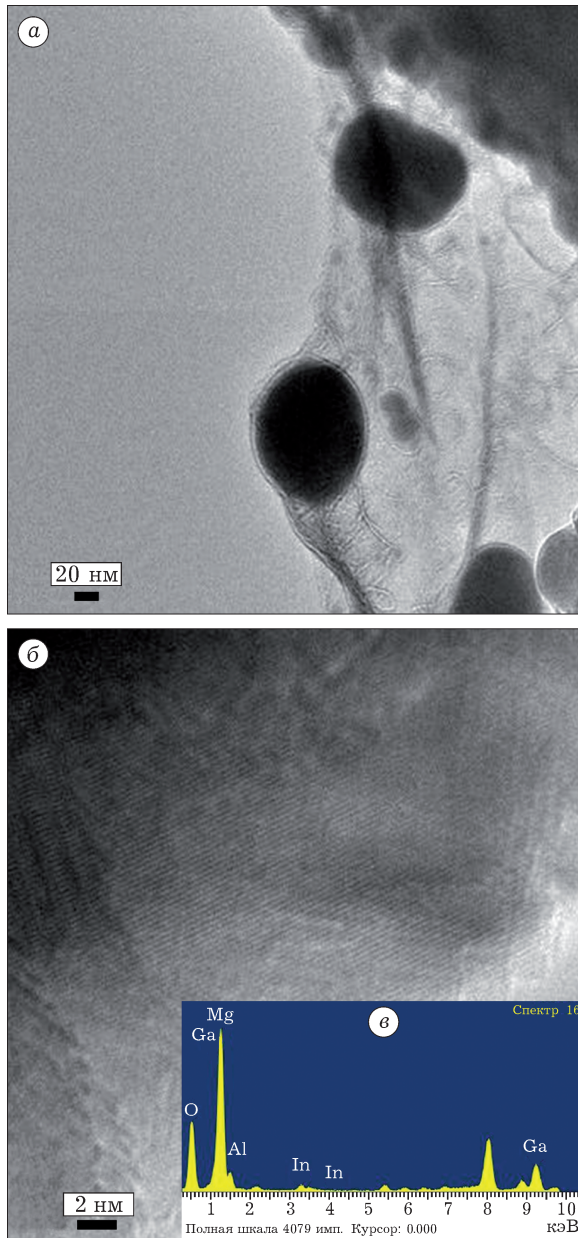


Рис. 1. Участки оксидной пленки, полученной из расплава алюминия марки АМг-6, после активирования ЖМС Ga-In: а – участок оксидной пленки, на котором расположены частицы ЖМС Ga-In; б – участок оксидной пленки, на котором не наблюдаются частицы ЖМС Ga-In; в – рентгеновский спектр, полученный с участка, представленного на рис. 1, б.

ре (см. рис. 1, в), полученном с данного участка, помимо пиков, характерных для Al и O, зарегистрированы пики от Ga и In. По данным рентгеновского микроанализа, для концентрации In и Ga зафиксировано отклонение от стехиометрии ЖМС, выражающееся в увеличении отношения Ga/In. Возможно, это

обусловлено большей диффузионной подвижностью Ga по сравнению с In в процессе их распространения по поверхности и в объем Al.

Таким образом осуществляются распространение компонентов ЖМС по поверхности и диффузия в объем алюминия через пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 , MgO. На первой стадии происходит проникновение по границам частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дефектам структуры кристаллической и аморфной фаз оксидной пленки, а также по вакансиям в октаэдрических положениях структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Та же картина наблюдается в алюмомагниевого сплавах, имеющих пленку MgAl_2O_4 или MgO на поверхности.

На рис. 2 показаны результаты исследования элементного состава приповерхностных слоев алюминия марки АД-1, проведенного методом ОЭС. Анализируя полученные спектральные данные, можно заключить, что в условиях вакуума ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) и при температуре 293 К компоненты ЖМС диффундируют через оксидную пленку алюминия по месту контакта капли ЖМС и алюминия, затем распространяются под пленкой по поверхности и в объем образца. По данным ОЭС, концентрации Ga и In под оксидной пленкой не всегда соответствуют стехиометрии ЖМС. Возможно, это связано с локальной структурной неоднородностью анализируемых областей поверхности [10], что приводит к различию в скоростях диффузии компонентов ЖМС.

Ранее нами были изучены особенности процесса активирования алюминия и его спла-

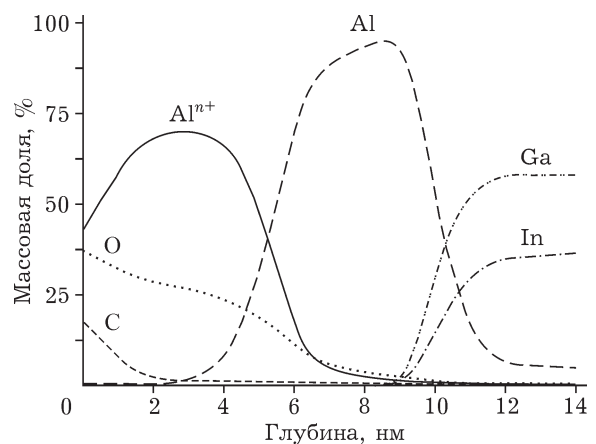


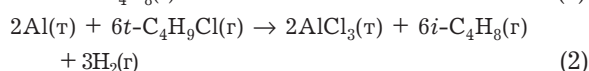
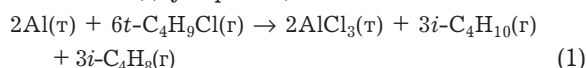
Рис. 2. Результаты анализа методом ОЭС в точке на поверхности образца сплава АД-1, расположенной на расстоянии 0.4 мм от исходной границы капли ЖМС Ga-In. Время активирования 1.5 ч.

вов ЖМС Ga–In с использованием комплекса рентгеноспектральных и электронно-микроскопических методов [16]. В результате анализа предыдущих и настоящих исследований можно выделить следующие стадии формирования активированного состояния алюминия:

- диффузия через оксидную пленку алюминия компонентов ЖМС Ga–In;
- распространение ЖМС Ga–In по поверхности алюминия;
- разрушение поверхностной оксидной пленки;
- окисление поверхности алюминия;
- проникновение компонентов ЖМС Ga–In по границам зерен поликристаллического алюминия;
- объемная диффузия Ga в зерна алюминия.

Взаимодействие активированного алюминия с трет-бутилхлоридом в среде изобутана при разных температурах

Согласно данным работ [17, 18], металлический алюминий может взаимодействовать с ТБХ по двум реакциям:



Обе реакции в стандартных условиях в газовой фазе термодинамически разрешены. Судя по виду уравнений (1) и (2), следует ожидать, что реакция по ТБХ будет иметь первый порядок. Отметим, что для превращения 1 моль Al необходимо затратить 3 моль ТБХ и еще 1 моль для формирования алюмохлоридного комплекса.

В наших экспериментах сначала наблюдается образование изобутана и изобутена, что указывает на протекание реакции по уравнению (1). На рис. 3 приведены кинетические кривые расходования ТБХ во времени. Условно их можно разделить на три участка: 1) участок, обусловленный индукционным периодом; 2) участок, описываемый кинетическим уравнением первого порядка; 3) участок, описываемый кинетическим уравнением второго порядка.

О наличии индукционного периода нами упоминалось ранее. Проведение повторных экспериментов в отдельных случаях показало неудовлетворительную воспроизводимость этого участка кинетической кривой. В кинетике гетерогенных реакций [19] индукционный период связывают с зарождением новой фазы и ее продвижением по границе раздела фаз твердого и жидкого реагентов. С учетом массы прореагировавшего активированного алюминия и результатов расчета по уравнению химической реакции (1) необходимое по стехиометрии количество ТБХ расходуется на индукционном периоде, т. е. именно в этот период происходит формирование алюмохлоридного комплекса. Следует отметить, что с повышением температуры индукционный период перестает быть лимитирующим фактором и практически полностью исчезает при 353 К.

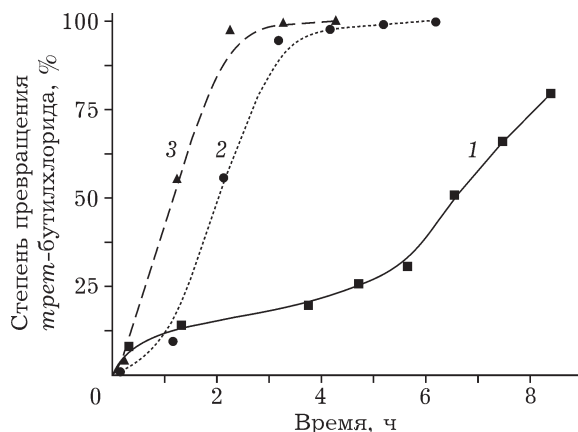


Рис. 3. Кинетические кривые расходования трет-бутилхлорида во времени при разных температурах (молярное соотношение активированный алюминий : трет-бутилхлорид равно 1 : 4), К: 313 (1), 333 (2), 353 (3).

С другой стороны, появление в системе хлорида алюминия должно приводить к бурному разложению ТБХ при температурах выше 250 К [20] по одной из возможных схем [21]:

$$\text{AlCl}_3 + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow \text{AlCl}_3 \cdot t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{AlCl}_4 \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{HCl} + i\text{-C}_4\text{H}_8 \quad (3)$$

$$2\text{AlCl}_3 + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow t\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{Al}_2\text{Cl}_7 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + \text{HCl} + i\text{-C}_4\text{H}_8 \quad (4)$$

Суммарное уравнение будет выглядеть как прямое разложение ТБХ, т. е. реакция первого порядка, что и наблюдается на рис. 3 после индукционного периода. Полученные значения наблюдаемых констант скоростей реакции соответствуют прямолинейной зависимости в аррениусовских координатах ($r^2 = 0.94$). Рассчитанные на ее основании кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель оказались равными 30.9 кДж/моль и $7 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ соответственно.

Согласно уравнениям (3) или (4), разложение ТБХ сформированным на индукционном периоде хлоридом алюминия приводит к образованию изобутена, а при его взаимодействии с изобутаном получают триметилпентаны. Появление продуктов реакции в период индукции указывает на формирование алюмохлоридных комплексов в самом начале взаимодействия Al^* с ТБХ, что подтверждает сказанное выше. В период времени, соответствующий разложению ТБХ, наблюдается увеличение доли углеводородов состава C_8 , но только до определенного момента. При этом с повышением температуры уменьшается период времени, в котором преобладают эти углеводороды. Дальнейший выход углеводородов, преимущественно состава C_5-C_7 , связан с затратой равного по массе количества изобутана на их образование, т. е. не наблюдается разложения ТБХ, хотя его концентрация уменьшается. Кинетическая кривая расходования ТБХ в этот промежуток времени (см. рис. 3) подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Единственно возможными продуктами, согласно уравнениям (3) и (4), могут быть молекулярные или ионные комплексы.

Об образовании молекулярных комплексов свидетельствуют данные ИК-спектроскопии МНПВО. В ИК-спектрах МНПВО (рис. 4, кривые 1, 2) проявляются полоса поглощения (п. п.) при 497 и плечо при 529 cm^{-1} на фоне

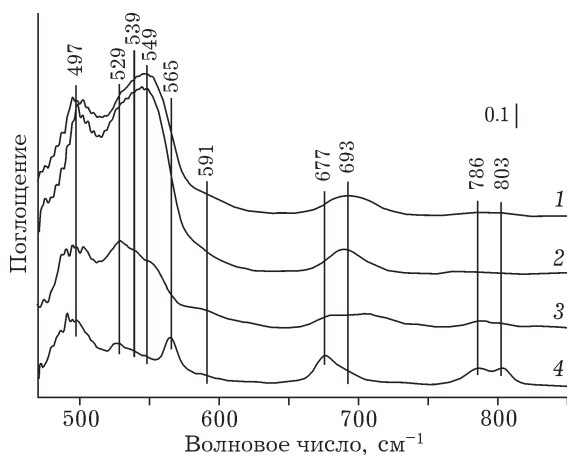


Рис. 4. ИК-спектры МНПВО смолообразных продуктов взаимодействия активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом в среде изобутана при различных молярных соотношениях активированный алюминий: *трет*-бутилхлорид и температурах: 1 – 1 : 4, 313 К; 2 – 1 : 4, 333 К; 3 – 1 : 1, 313 К; 4 – 1 : 0.25, 313 К.

интенсивной п. п. при 549 cm^{-1} , которые ранее [11] были отнесены к ионам $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$ соответственно. К сожалению, в литературе имеется единственная работа, авторы которой исследовали молекулярные комплексы [21]. Согласно данным этой работы, п. п. при 549 cm^{-1} соответствует молекулярным комплексам $AlCl_3 \times mt-C_4H_9Cl$, где $m = 1, 2$. Другие п. п., которые соответствуют этим молекулярным комплексам, перекрываются с п. п. ионов и в спектре не разрешаются. Авторы отмечают, что молекулярные комплексы существуют в температурном интервале 80–120 К, но их можно стабилизировать при недостатке хлорида алюминия или инертными компонентами (*n*-октан и другие углеводороды) до 200 К. В используемом нами температурном диапазоне 300–353 К молекулярные комплексы стабильны. По-видимому, в условиях реакции формируются структуры, которые повышают их устойчивость. После проведения гидролиза смолообразных продуктов методом ХМС не зарегистрировано образование кислородсодержащих соединений, которые бы указывали на структуру катиона, но обнаружены производные циклопентадиенов-1,3 и циклогесадиенов-1,3. Вероятно, в сочетании с образующимися хлороводородом и хлоридом алюминия эти соединения формируют ионный аддукт, в котором могут быть стабильны молекулярные комплексы хлорида алюминия с ТБХ.

Таким образом, при молярном соотношении $Al^* : ТБХ$, равном 1 : 4, наблюдаются нежелательные реакции разложения хлорорганического соединения и образование стабильных в условиях реакции молекулярных комплексов, что препятствует полному превращению Al^* .

Взаимодействие активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом в среде изобутана при разных молярных соотношениях

Полное превращение Al^* наблюдается при молярном соотношении, равном 1 : 14. При этом ввиду высокой концентрации ТБХ в течение первых 4 ч наблюдается нулевой порядок по хлорорганическому соединению. Далее зафиксирован первый порядок, что указывает на разложение ТБХ образованным

хлоридом алюминия. По-видимому, полному растворению твердого реагента способствует частичное растворение хлорида алюминия реакционной средой. При молярных соотношениях $Al^* : TBX < 1 : 4$ о протекании взаимодействия можно судить качественно, так как основная масса TBX превращается за 1–2 ч. При уменьшении молярного соотношения $Al^* : TBX$ в составе жидких продуктов преобладают углеводороды C_8 .

На рис. 4 (кривые 3, 4) приведены ИК-спектры МНПВО образующихся смолообразных продуктов при молярных соотношениях $Al^* : TBX$, равных 1 : 1 и 1 : 0.25, и температуре 333 К. В ИК-спектрах наблюдаются п. п. при 497, 529 и 549 cm^{-1} , ранее отнесенные к $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ и молекулярным комплексам $AlCl_3 \times mt - C_4H_9Cl$ ($m = 1, 2$) соответственно. Появление малоинтенсивного плеча при 539 cm^{-1} на фоне п. п. при 529 cm^{-1} , а также наличие п. п. при 591 cm^{-1} свидетельствуют об образовании полядерного иона $Al_3Cl_{10}^-$ [21, 22]. Авторы работы [21], исследуя взаимодействие хлорида алюминия с TBX при температурах 80–120 К, отнесли п. п. при 537 и 587 cm^{-1} к колебаниям этого иона. Исследование эмиссионных ИК-спектров расплавов хлоралюминатов щелочных металлов и использование теории нормальных колебаний, проведенное авторами работы [22], показало, что поглощение при 533 cm^{-1} соответствует иону $Al_3Cl_{10}^-$. Появление интенсивной п. п. при 565 cm^{-1} в эксперименте с молярным соотношением $Al^* : TBX$, равным 1 : 0.25, указывает на возможное образование полядерных частиц состава $Al_nCl_{3n+1}^-$, где $n > 3$ [22]. Авторы этой статьи наблюдали поглощение при 567 cm^{-1} . К сожалению, в литературе отсутствуют другие сведения о полядерных частицах состава $Al_nCl_{3n+1}^-$ ($n > 3$).

Образование полядерных ионов наблюдается при высоком содержании хлорида алюминия. Причиной образования этих ионов, по мнению авторов работ [23, 24], может быть диссоциация имеющегося иона $AlCl_4^-$ или сольватация этим ионом образующегося хлорида алюминия [25]. Данный вопрос является предметом отдельного исследования и не относится к поставленной в настоящей работе цели.

При уменьшении молярного соотношения $Al^* : TBX$ до 1 : 0.03 наблюдается зарождение алюмохлоридной фазы, которая движется по поверхности пластинки активированного алюминия в определенном направлении. Эта новая фаза образует зародыши сферической формы диаметром около 50 мкм. Можно предположить, что с повышением молярного соотношения эти зародыши будут увеличиваться в размерах и расти на поверхности пластинки Al^* до образования сплошного слоя, который начнет бурно реагировать с TBX и вовлекать во взаимодействие изобутан. Согласно литературным данным [19], следует ожидать некоторого значения молярного соотношения $Al^* : TBX$, при котором исключается образование зародышей новой фазы и, как следствие, ее взаимодействие с TBX.

Таким образом, при молярном соотношении $Al^* : TBX$, равном 1 : 14, наблюдается полное растворение Al^* в реакционной среде, и в начальные моменты времени реакция по хлорорганическому соединению имеет нулевой порядок. Как и для хлорида алюминия, уменьшение молярного соотношения приводит к формированию полядерных частиц. При уменьшении молярного соотношения до 1 : 0.03 наблюдается образование только зародышей алюмохлоридной фазы на поверхности пластинки Al^* .

Алкилирование изобутана бутенами на сформированных алюмохлоридных комплексах

Использование в реакции алкилирования изобутана алюмохлоридного комплекса, сформированного при молярном соотношении $Al^* : TBX$, равном 1 : 0.25, и температуре 333 К, обеспечивает практически полное превращение бутенов (около 97 %). При этом выход жидких углеводородов на превращенные бутилены достигает 1.7 г/г. Эта величина ниже стехиометрического значения для реакции алкилирования (2.04 г/г), но согласуется с литературными данными для реакции на твердом хлориде алюминия [26]. В составе полученного алкилата присутствует TBX, что подтверждает образование молекулярных комплексов, которые, по-видимому, разрушаются при добавлении в реакционную среду бутиленов. Массовая доля углеводородов

C_8 составляет 60 %, что также согласуется с результатами работ, где в качестве катализаторов использовали комплексы хлорида алюминия с диэтиловым эфиром [27] и ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид – хлорид алюминия [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, диффузия компонентов ЖМС Ga–In через оксидную пленку и их распространение по поверхности алюминия приводят к разрушению оксидной пленки, и объемная диффузия Ga в зерна алюминия способствуют формированию активной поверхности активированного алюминия. Последний под действием *трет*-бутилхлорида в среде изобутана способен образовывать алюмохлоридные комплексы различного состава, активные в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тихов С. Ф., Романенков В. Е., Садыков В. А., Пармон В. Н., Ратько А. И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 205 с.
- 2 Шилина А. С., Милинчук В. К. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. Т. 10. С. 10.
- 3 Якерсон В. И., Дых Ж. Л., Субботин А. Н., Гудков Б. С., Черткова С. В., Радин А. Н., Боевская Е. А., Тертичник З. А., Голосман Е. З., Сармурзина Р. Г. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 1. С. 108.
- 4 Пармурзина А. В., Кравченко О. В., Булычев Б. М., Школьников Е. И., Бурлакова А. Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 3. С. 483.
- 5 Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 3073.
- 6 Дмитриев А. Л., Иконников В. К., Кириллов А. И., Рыжкин В. Ю., Ходак Е. А. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т. 11. С. 10.
- 7 Gambino S., Fillardo G., Silvestri G. // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 56. P. 296.
- 8 Садыков Р. А., Самохина М. Г., Петров П. Н., Пармонов Е. А., Джемилов У. М. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1144.
- 9 Матковский П. Е., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Васильева Л. П., Яруллин Р. С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 661.
- 10 Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Тренихин М. В., Титов А. Т., Низовский А. И., Лихолобов В. А. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 12. С. 1441.
- 11 Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Лихолобов В. А., Тренихин М. В., Талзи В. П., Кудря Е. Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 3. С. 375.
- 12 Тренихин М. В., Бубнов А. В., Козлов А. Г., Низовский А. И., Дуплякин В. К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 7. С. 1262.
- 13 Мальцев М. В., Чистяков Ю. Д., Цыпин М. И. // ДАН СССР. 1954. Т. 49, № 5. С. 813.
- 14 Лавренов А. В., Уржунцев Г. А., Паукштис Е. А., Дуплякин В. К., Бальжинимаев Б. С. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1864.
- 15 Добаткин В. И., Габидуллин Р. М., Колачев Б. А., Макаров Г. С. Газы и окислы в деформируемых алюминиевых сплавах. М.: Металлургия, 1976. 264 с.
- 16 Тренихин М. В., Козлов А. Г., Низовский А. И., Дроздов В. А., Лавренов А. В., Бубнов А. В., Финевич В. П., Дуплякин В. К. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51, № 4. С. 126.
- 17 Садыков Р. А., Терегулов И. Х. // Металлоорган. химия. 1993. Т. 6, № 2. С. 164.
- 18 Bent V. E., Nuzzo R. G., Zegarski B. R., Dubois L. H. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, No. 4. P. 1137.
- 19 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 556 с. (Delmon B. Introduction a la cinetique heterogene. Paris, 1969).
- 20 Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 1000 с. (Thomas C. A. Anhydrous aluminum chloride in organic chemistry. NY, 1941.)
- 21 Шилина М. И., Бахарев Р. В., Петухова А. В., Смирнов В. В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 1. С. 147.
- 22 Hvistendahl J., Klæboe P., Rytter E., Oye H. A. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, No. 6. P. 706.
- 23 Karpinski Z. J., Osteryoung R. A. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, No. 10. P. 1491.
- 24 Heerman L., Olieslager W. D. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, No. 26. P. 4704.
- 25 Мурачев В. Б., Бырихин В. С., Несмелов А. И., Ежова Е. А., Орлинков А. В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. P. 2217.
- 26 Zhang J., Huang C., Chen B., Ren P., Pu M. // J. Catal. 2007. Vol. 249, No. 2. P. 261.
- 27 Roebuck A. K., Evering B. L. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1970. Vol. 9, No. 1. P. 76.
- 28 Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H. // J. Mol. Catal. 1994. Vol. 92, No. 2. P. 155.