**ЛЕКЦІЯ 6. Теоретичні основи каталітичних процесів переробки нафти**

6.1. Загальні відомості про каталізі і каталізатори Класифікація каталізу і каталітичних процесів

6.2. Теорія гетерогенного каталізу нафтохімічних процесів.

**6.1. Загальні відомості про каталіз і каталізатори. Класифікація каталізу і каталітичних процесів.**

**Каталіз** (термін вперше був запропонований шведським хіміком Берцеліусом в 1835 р) є винятково ефективним методом здійснення в промисловості хімічних перетворень. У наш час до 90% всієї хімічної продукції світу виготовляється каталітичним шляхом. Від розвитку каталізу в значній степені залежить технічний прогрес хімічної, нафтохімічної, нафтопереробної і інших галузей промисловості.

*Каталіз* - багатостадійний фізико-хімічний процес зміни механізму і швидкості термодинамічно можливих хімічних реакцій речовиною-каталізатором, що утворює з учасниками реакцій проміжні хімічні зв’язки.

Розрізняють *позитивний каталіз* - збільшення швидкості реакції під впливом каталізатора - і *негативний каталіз*, що приводить до зменшення швидкості хімічного перетворення. При позитивному каталізі проміжна взаємодія реагуючих речовин з каталізатором відкриває новий, енергетично більш вигідний (тобто з меншою висотою енергетичного бар'єру), у порівнянні з термолізом, реакційний шлях (маршрут). При негативному каталізі, навпаки, пригнічується швидка і енергетично більш легка стадія хімічної взаємодії. Слід зазначити, що під терміном «каталіз» мають на увазі переважно тільки позитивний каталіз.

Важливою особливістю каталізу є збереження каталізатором свого складу в результаті проміжних хімічних взаємодій з реагуючими речовинами. Каталізатор не витрачається в процесі каталізу і не позначається в стехіометричному рівнянні сумарної каталітичної реакції. Це означає, що каталіз не пов'язаний зі зміною вільної енергії каталізатора і, отже, *каталізатор не може впливати на термодинамічну рівновагу хімічних реакцій*. Біля стану рівноваги каталізатор однаково прискорює як пряму, так і зворотну реакції. При віддаленні від стану рівноваги ця умова може і не виконуватися.

Те, що каталізатор не бере участі в стехіометричному рівнянні реакції, не означає абсолютної незмінності його складу і властивостей. Під впливом реагентів, домішок, основних і побічних продуктів реакцій, циркуляції і температур каталізатор завжди зазнає фізико-хімічних змін. У зв'язку з цим в промислових каталітичних процесах передбачаються операції заміни, періодичної або безперервної регенерації каталізатора.

Наступною важливою особливістю каталізу є специфічність його дії. Не можна розглядати каталітичну активність як універсальну властивість каталізатора. Багато каталізаторів виявляють каталітичну активність щодо однієї або вузької групи реакцій. Для кожної реакції доцільно використовувати свій найбільш активний і селективний каталізатор.

***Класифікація каталізу і каталітичних реакцій.*** За агрегатним станом реагентів і каталізатора розрізняють *гомогенний* каталіз, коли реагенти і каталізатор знаходяться в одній фазі, і *гетерогенний* каталіз, коли каталітична система включає кілька фаз. У нафтопереробці гетерогенний каталіз, особливо з твердим каталізатором, поширений значнно більше, ніж гомогенний.

За природою проміжної хімічної взаємодії реагуючих речовин і каталізатора каталіз прийнято поділяти на наступні три класи:

1)*гомолітичний каталіз*, коли хімічна взаємодія протікає по гомологічному механізму;

2) *гетеролітичний каталіз* - в разі гетеролітичної природи проміжної взаємодії;

3) *біфункціональний (складний) каталіз*, який включає обидва типи хімічної взаємодії.

Цінність цієї класифікації полягає в тому, що саме природа проміжної хімічної взаємодії, а не агрегатний стан реакційної системи, визначає властивості, якими повинен володіти активний каталізатор. Так, при гомологічному каталізі розрив електронних парв реагуючій речовині зазвичай вимагає великої затрати енергії. Для того щоб тепловий ефект, а отже, і енергія активації цієї стадії не були б занадто великими, одночасно з розривом електронних пар має протікати і утворення нових електронних пар з участю неспарених електронів каталізатора.

При гомологічному, переважно так званому електронному каталізі протікають реакції окислювально-відновного типу (такий каталіз тому часто називають окисно-відновним): гідрування, дегідрування, гідроліз гетероорганічних сполук нафти, окислення і відновлення в виробництві елементної сірки, парової конверсії вуглеводнів в виробництві водню, гідрування окису вуглецю до метану та ін.

Каталітичну активність щодо таких реакцій мають перехідні метали (з незаповненими d- або f-оболонками) I підгрупи (Сu, Ag) та VIII групи (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) періодичної системи Д. І. Менделєєва, їх оксиди і сульфіди, їх суміші (молібдати нікелю, кобальту, ванадати, вольфрамати, хромати), а також карбоніли металів і ін.

Гетеролітичний або іонний каталіз, має місце в каталітичних реакціях крекінгу, ізомеризації, циклізації, алкілування, деалкілування, полімеризації вуглеводнів, дегідратації спиртів, гідратації алкенів, гідролізу і багато інших хімічних і нафтохімічних процесів.

До каталізаторів іонних реакцій відносять рідкі та тверді кислоти і основи (за цією ознакою гетеролітичний каталіз часто називають кислотно-основним): H2SO4, HF, HCl, Н3РО4, HNO3, СН3СООН, AlCl3, BF3 , SbF3, окисли алюмінію, цирконію, алюмосилікати, цеоліти, іонообмінні смоли, луги та ін.

В технологічному каталізі (наприклад, в процесах каталітичного риформінгу і гідрокрекінгу) знайшли широке застосування біфункціональні каталізатори, що складаються з носія кратного типу (окис алюмінію, алюмосилікати, промотовані галоїдами, цеолітом та ін.) з нанесеним на нього металом - каталізатором гомологічних реакцій (Pt, Pd, Co, Ni, Mo та ін.).

**Гетерогенні каталізатори.** Під терміном «гетерогенний каталізатор» мають на увазі зазвичай твердий каталізатор, що знайшов переважно застосування в каталітичних процесах хімічної технології.

Гетерогенні каталізатори повинні відповідати певним вимогам *технології каталітичних процесів*, основні з яких наступні:

1) висока каталітична активність;

2) досить велика селективність (вибірковість) щодо цільової реакції;

3) висока механічна міцність до стиснення, удару і стирання;

4) достатня стабільність всіх властивостей каталізатора протягом його служби і здатність до їх відновлення при тому чи іншому методі регенерації;

5) простота отримання, забезпечує відтворюваність всіх властивостей каталізатора;

6) оптимальна форма та геометричні розміри, що зумовлюють гідродинамічні характеристики реактора;

7) невеликі економічні витрати на виробництво каталізатора.

Забезпечення цих вимог досягається головним чином при розробці складу і способу отримання каталізатора.

*Активність каталізатора* визначається питомою швидкістю даної каталітичної реакції, тобто кількістю продукту, що утворюється в одиці часу на одиницю обсягу каталізатора або реактора.

У переважній більшості випадків в присутності даного каталізатора, крім основної реакції, протікає ще ряд побічних паралельних або послідовних реакцій. Частка прореагованих вихідних речовин з утворенням цільових продуктів характеризує *селективність каталізатора*. Вона залежить не тільки від природи каталізатора, а й від параметрів каталітичного процесу, тому її слід відносити до певних умов проведення реакції. Селективність залежить також від термодинамічної рівноваги. У нафтопереробці іноді селективність умовно виражають як відношення виходів цільового та побічного продуктів, наприклад таких, як бензин / газ, бензин / кокс або бензин / газ + кокс.

*Стабільність* є одним з найважливіших показників якості каталізатора, характеризує його здатність зберігати свою активність в часі. Від неї залежать стабільність роботи установок, тривалість їх міжремонтного пробігу, технологічного оформлення, витрати каталізатора, матеріальних і економічних витрат, питання охорони навколишнього середовища, техніко-економічні показники процесу та ін.

В процесі тривалої експлуатації каталізатори з певною інтенсивністю зазнають фізико-хімічної зміни, що призводитьдо зниження або втрати їх каталітичної активності (іноді селективності), тобто каталізатори піддаються фізичній і хімічній дезактивації.

*Фізична дезактивація (спікання) каталізатора* відбувається під впливом високої t (в деяких каталітичних процесах) і водяної пари, і при його транспортуванні і циркуляції. Цей процес супроводжується зниженням питомої поверхні як носія (матриці) каталізатора, так і активного компонента (в результаті рекристалізації - коалісцентного нанесеного металу з втратою дисперсності).

*Хімічна дезактивація каталізатора* зумовлюється:

1) отруєнням його активних центрів деякими домішками, які називають отрутою (наприклад, сірчистими сполуками в разі алюмоплатинових каталізаторів риформінгу);

2) блокуванням його активних центрів вуглистими відкладеннями (коксом) або металоорганічні сполуки, що містяться в нафтовій сировині.

Залежно від того, чи відновлюється або не відновлюється каталітична активність після регенерації каталізаторара, розрізняють відповідно *оборотну і необоротну дезактивації*. Однак навіть у разі оборотної дезактивації каталізатор в кінцевому рахунку «старіє» і доводиться вивантажувати його з реактора.

Гетерогенні каталізатори рідко застосовуються у вигляді індивідуальних речовин і, як правило, містять носії і різні добавки, що отримали назву модифікаторів. Цілі їх введення різноманітні: підвищення активності каталізатора (промотори), його збиральності і стабільності, поліпшення механічних і структурних властивостей. Фазові і структурні модифікатори стабілізують відповідно активну фазу і пористу структуру поверхні каталізатора.

У змішаних каталізаторах, де компоненти знаходяться в порівняних кількостях (наприклад, в алюмокобальт- або алюмонікельмолібденових каталізаторах процесів гідроочистки нафтової сировини) можуть утворитися нові, більш активні сполуки, їх твердий розчин в основному компоненті або ж багатофазні системи, що володіють специфічною каталітичною дією. Так, Со або Ni окремо володіють високою де- і гідруючою активністю, але виключно чутливі до отруючої дії сірчистих сполук. Мо щодо цієї реакції малоактивний, але має більшу спорідненість до сірчистих сполук. Каталізатори, в яких одночасно присутні Мо і Со або Ni в оптимальних співвідношеннях, вельми ефективні в реакціяхгідрогенолізу сірчистих і інших гетероорганічних сполук нафтової сировини.

Не менш важлива роль носіїв гетерогенних каталізаторів, особливо в разі дорогих металічних каталізаторів (Pt, Pd, Ni, Со, Ag). Підбором носія досягається необхідна пориста структура, питома поверхня, механічна міцність і термостійкість. У якості носіїв використовують окис алюмінію, алюмосилікати, окисс хрому або кремнію, активоване вугілля, пемзу, кизельгур і інші природні і синтетичні матеріали. На роль носіїв біфункціональних каталізаторів вказувалося вище.

Особливий клас представляють цеоліт вмісні алюмосилікатні каталізатори крекінгу нафтової сировини. Головну роль в них відіграють кристалічні цеоліти, які мають каркасну структуру з відносно великими сотополібними порожнинами, які повідомляються вікнами малих розмірів, що зв'язують порожнини між собою. В 1 г цеоліту є біля 1020 порожнин і 800 м2 поверхні, здатної до іонного обміну на метали. Цеоліт диспергують в аморфній матриці, яка виконує роль носія з великими порами, при крекінгу сприяє первинному розпаду високомолекулярної нафтової сировини і тим самим готує сировину для послідовних вторинних реакцій на цеолітах.

Великий вплив на якість каталізатора дає спосіб його отримання. Оскільки каталітична реакція протікає на поверхні, доцільно отримати каталізатор з максимально розвиненою поверхнею з великою кількістю пор. Для різних реакцій оптимальними можуть бути вузькі або, навпаки, більш широкі пори, а також їх комбінації. Не менш важливі форма і розмір зерен каталізатора - від цього залежать питома продуктивність, гідравлічний опір шару каталізатора і конструкція реакційних апаратів (зі стаціонарним, що рухаються або псевдозрідженим шаром каталізатора). Крім того, сама активність одиничної поверхні каталізатора залежить не тільки від його хімічного складу, а й від способу його приготування.

***Адсорбція і каталіз****.* У гетерогенному каталізі на твердому каталізаторі проміжна хімічна взаємодія реактантів з каталізатором здійснюється лише на його доступній для молекул реагуючих речовин, так званій реакційній, поверхні за допомогою адсорбції. Питома реакційна поверхня гетерогенного каталізатора визначається його пористою структурою, тобто кількістю, розміром і характером розподілу пор.

Однак не всяка поверхня твердого тіла має каталітичну активність. На поверхні одних речовин може відбуватися лише фізична адсорбція, а інших - хемосорбція з міцнішим хімічним зв'язком. Так, на поверхні активованого вугілля водень і азот можуть адсорбуватися лише фізично, а кисень і при високих температурах водяної пари піддається хімічній адсорбції і при їх десорбції виділяються не О2 і Н2О, а продукти їх хемосорбції у вигляді СО, СО2 і Н2. Це свідчить про те, що тип і міцність проміжного (поверхневого) хімічного зв'язку обумовлюються хімічною будовою твердого тіла, а також спорідненістю останнього по відношенню до молекул реактантів.

Адсорбція, як фізична, так і хімічна, обумовлюється надлишковою вільною енергією поверхні. Якщо валентні зв'язки між атомами і іонами, розташованими всередині обсягу твердого тіла, взаємно скомпенсовані (насичені), то таке компенсування міжмолекулярних сил на його поверхні (як і на поверхні рідини ) не відбувається. Крім того, поверхня твердого тіла не є ідеально гладкою, а має численні ультрамікроскопічні виступи і поглиблення різної форми в залежності від геометрії кристалічної решітки. Сама кристалічна решітка також не завжди ідеальна і однорідна, і на ній є різного роду дефекти і домішки. Ступінь компенсування валентних сил на різних ділянках неоднорідної поверхні твердого тіла різна і, отже, неоднорідна адсорбційна активність цієї поверхні. Найбільш активні ділянки (центри) поверхні будуть більш енергійно адсорбувати (хемосорбурувати) молекули реактантів. Отже, адсорбція (хемосорбція) неоднорідна.

Фізична і хімічна адсорбції розрізняються між собою за наступними ознаками:

1. Теплоти фізичної адсорбції завжди малі і близькі до теплот конденсації (10 ... 50 кДж / моль). Теплоти ж хемосорбції близькі до теплотхімічних реакцій (80 ... 400 кДж / моль і більше).

2. Фізична адсорбція здійснюється зазвичай при низьких t, близьких до t конденсації адсорбата. Хімічна адсорбція може мати місце як при низьких, так і набагато вищих t.

3. Фізична адсорбція протікає практично без енергії активації. Хемосорбція, подібно хімічній реакції, здійснюється зі значною енергією активації, і з підвищенням t її швидкість зростає відповідно до величини енергії активації за законом Арреніуса.

4. Фізична адсорбція не володіє значною специфічністю. Завдяки цій особливості вона використовується для вимірювання питомої поверхні твердих каталізаторів і твердих тіл. На противагу цьому хемосорбція, внаслідок своєї хімічної природи, дуже специфічна.

5. Фізична адсорбція завжди оборотна, завдяки чому в системі може встановитися рівновага адсорбція десорбція. Хемосорбція може бути і незворотною.

6. Фізична адсорбція може привести до утворення полімолекулярного шару адсорбату. При хемосорбції, за деяким винятком, завжди утворюється моношар сорбованих молекул.

7. Фізична адсорбція завжди екзотермічна, в той час як хемосорбція може бути і ендотермічної.

8. Під дією отрути хемосорбція (і каталітична реакція) може пригнічуватись повністю, в той час як адсорбція може протікати з помітною швидкістю.

Для гетерогенного каталізу, що протікає на поверхні твердих каталізаторів, мають значення всі форми адсорбції, проте вирішальна роль в гетерогенному каталізі належить хемосорбції: всі гетерогенні каталітичні процеси починаються з хемосорбції і закінчуються практичною хемодесорбцією. Фізична адсорбція, хоча і не грає вирішальної ролі в гетерогенному каталізі, корисна як засіб для дослідження пористої структури твердих тіл і зручна для визначення питомої поверхні, форми і розмірів пор, наявності закритих пор і інших деталей геометричної будови пористих каталізаторів і носіїв, особливо в поєднанні з електронною мікроскопією і ртутною порометрією.

**6.2. Теорії гетерогенного каталізу.**

У наш час ще немає єдиної і загальновизнаної теорії каталізу. У різний час дослідниками ряду країн пропонувалися взаємодоповнюючі один одного теорії, що базуються на різних фізико-хімічних аспектах каталітичної дії. Їх можна поділити на 2 групи:

1) теорії, які стверджують,що в каталізі переважають фізичні, перш за все адсорбційні, властивості каталізатора;

2) теорії, що базуються на хімічному підході до суті каталітичної дії.

До I групи можна віднести так звані теорії адсорбції каталізу з наступними видами адсорбції:

- точковою (одноцентровою) адсорбцією на однорідній і неоднорідній поверхнях (І. Ленгмюра, X. С. Тейлор, С. З. Рогінський, Я. Б. Зельдович, М. І. Тьомкін і ін.);

- багатоцентровою адсорбцією (мультиплетна теорія А. А. Баландіна (принцип геометричного відповідності) і теорія активних ансамблів Н. І. Кобозева).

До II групи можна віднести:

- ранні теорії проміжних хімічних сполук (Д. І. Менделєєв, П. Сабатьє, Н. Д. Зелінський, В. Н. Іпатов);

- електронну теорію каталізу (Ф. Ф. Волькенштейн);

- принцип енергетичної відповідності мультиплетної теорії А. А. Баландіна;

- сучасну фізико-хімічну теорію гетерогенного каталізу Г. К. Борескова.

Треба відзначити, що в каталізі однаково важливі як фізичні, так і хімічні закономірності каталітичної дії. Так, без знання хімічної суті («хімізму») ​​каталізу неможливий науково обгрунтований підбір типу і хімічного складу каталізатора, а кінетичний опис каталітичної реакції на даному каталізаторі неможливий без знання закономірностей фізичних (точніше, фізико-хімічних) процесів, що протікають на межі розділу фаз, наприклад адсорбційних (хемосорбційних) процесів.

Відповідно з сучасними фізико-хімічними уявленнями про сутність каталізу, каталізатор і реагуючі речовини слід розглядати як єдину каталітичну реакційну систему, в якій хімічним перетворенням піддаються не тільки реактанти під дією каталізатора, а й каталізатор при взаємодії з реагентами. В результаті такого взаємного впливу в реакційній системі встановлюється стаціонарний склад поверхні каталізатора, що визначає його каталітичну активність. Звідси випливає, що каталізатор – це не просто місце здійснення реакції, а безпосередній учасник хімічної взаємодії, і його каталітична активність зумовлюється хімічною природою каталізатора і його хімічною спорідненістю до реактантів.

Виходячи з основного постулату про хімічну природу взаємодії в каталітичній реакційній системі, можна сформулювати деякі важливі для передбачення каталітичної дії термодинамічні і кінетичні принципи.

1. Каталізатор повинен хімічно взаємодіяти хоча б з одним з компонентів реагуючих речовин (з утворенням координаційних, іонних або ковалентних зв'язків).

2. Зміна вільної енергії процесів взаємодії в каталітичній реакційній системі повинна бути менш негативна, ніж зміна вільної енергії каталізованої реакції, тобто, сполук реагуючих речовинз каталізатором повинні бути термодинамічно менш міцніші, ніж продукти реакції (якщо ця вимога не дотримується, каталізатор швидко виходить з ладу, утворюючи регенеруюче міцне хімічне з'єднання).

3. Багатостадійний каталітичний процес термодинамічно буде найбільш вигідним (ймовірним), якщо зміни вільної енергії на кожній стадії приблизно однакові і рівні половині зміни теплового ефекту сумарного процесу.

4. У кінетичному відношенні каталітична реакція буде йти з більшою швидкістю, якщо в результаті проміжної хімічної взаємодії каталізатор знижуватиме енергію активації хімічної реакції (або одночасно підвищуватиме предекспонент Арреніуса). Це правило узгоджується з принципом компенсації енергії розриваюяих зв'язків в каталізі. Воно узгоджується також з принципом енергетичної відповідності мультиплетної теорії А. А. Баландіна.

5. Встановлена певна закономірність між специфічністю каталітичної дії і типом кристалічної структури твердих тіл. Каталітичну активність іонного і електронного типів мають тверді тіла відповідно з іонною і металічною кристалічною структурою, а також кристали проміжного (іонно-металевого) типу. Молекулярні і ковалентні кристали щодо каталізу практично інертні.

***Йонний каталіз.*** Каталізаторами в іонному (гетеролітичному) каталізі є кислоти і основи. Каталітична активність кислот і основ зумовлюється здатністю їх до обміну з реагуючою молекулою іоном або парою електронів з утворенням проміжної сполуки іонного типу, що володіє високою реакційною здатністю.

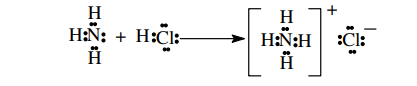
Згідно протонній теорії Бренстеда і Лоурі, кислота і основа - речовини, які є відповідно донором або акцептором протона, тобто

НА ↔ Н+ + А-

Кислота Протон Основа

В теорії Бренстеда-Лоурі характерною ознакою кислоти вважається наявність в її молекулі протона. Ця теорія не розглядає прояви кислотного характеру речовин, які не містять водень, наприклад SnCl4, BF3, AlCl3, ZnCl2, алюмосилікат, цеоліту та ін. Недоліки протонної теорії усунені і доповнені в електронній теорії кислот і основ Льюїса.

За *електронною теорією* Льюїса кислотою і основою є речовини, які є відповідно акцептором і донором електронних пар. Льюїсівські кислоти (L-кислоти) і основи можуть не містити протонів і, отже, є апротонними. Кислотно-основна взаємодія полягає в утворенні донорно-акцепторного зв'язку типу



Основа Кислота Сіль

Більшість катіонів є L-кислотами, а аніонів – Льюївськими основами. Солі - типові кислотно-основні комплекси. Як видно, електронна теорія Льюїса розглядає питання про кислоти і основи більш широко, ніж інші теорії.

Найбільш типовим прикладом реакцій, що протікають за механізмом спільного кислотного каталізу, є каталітичне перетворення вуглеводнів нафти, які відбуваються в таких важливих в нафтопереробці процесах, як каталітичний крекінг, ізомеризація і алкілування.

Апротонні кислоти Льюїса (AlCl3, BF3, ZnCl, SbF4) часто каталізують ті ж реакції, що і протонні кислоти Бренстеда, причому активність апротонних кислот іноді вища, ніж протонних. Обумовлюється це тим, що у водних середовищах (наприклад, в каталітичному крекінгу в присутності водяної пари) апротонні кислоти перетворюються в протонні:

АlCl3 + H2O AlCl3(OH)+ H +

При взаємодії з кислотами вуглеводні поводяться як слабкі основи. З усіх класів вуглеводнів найбільшою основністю володіють алкени, при цьому основність ізоалкенів вища.

Поліциклічні арени є значно сильнішими основами у порівнянні з моноциклічними. Алкани характеризуються найменш слабкою основністю.

У нафтопереробці прийнято називати утворюючу при взаємодії вуглеводнів з кислотним каталізатором первинну (проміжну) сполуку карбеній-іоном або карбкатіоном, а каталіз - відповідно карбеній-іонним.

Карбкатіони найбільш легко утворюються при передачі протона від бренстедського кислотного каталізатора до молекули алкену, який може утворитися при термолізі вуглеводнів:

•

RCH = CH2 + H+A- → RĊHCH3 + A-

Слід відзначити, що протон Н+ (гідрид-іон , гідрид-радикал •Н) характеризується виключно високою реакційною здатністю, що пояснюється відсутністю у нього електронної оболонки. Гідрид-іон - єдиний катіон, який не має електрона. Діаметр Н + приблизно в 104 рази менший діаметра будь-якого іншого катіона.

Карбкатіон, що утворюється при взаємодії протона з алкеном, називають карбеній-іоном. Термін «карбоній-іон», часто неправильно використовуваний в літературі, відносять до карбкатіону, що утворюється в результаті приєднання протона до парафіну:

СH4 + H+ → CH5+; C2H6 + H+ → C2H7+ і т.д.

При атаці протоном алкену π-електрони подвійного зв'язку використовуються для утворення нового σ-зв'язку між протоном і одним з вуглецевих атомів, що створює подвійний зв'язок, при цьому другий вуглецевий атом вуглеводня заряджається позитивно. Таким чином, карбеній-іон є проміжною структурою між алкенами, які мають π-зв'язок, і парафіном, в якому є тільки σ-зв'язок.

При взаємодії алкена з протоном можливе утворення двох різних карбеній-іонів: +

RCH2 – CH2 – первинний карбеній-йон

RCH = CH2 + H+ +

RCH – CH3 – вторинний карбеній-йон

Розрахунки показують, що теплота утворення первинних карбенієвих іонів на 81 кДж / моль більша, ніж для вторинних, і на 81 + 61 кДж / моль більша, ніж для теоретичних. Внаслідок цього первинні карбенівські іони швидко переходять в третинні.

Карбенієві іони є високоактивними частками, що вступають у вторинні реакції з вуглеводнями з виключно великою швидкістю. Активність (константа швидкості) карбеній-іонів на кілька порядків вища за активність радикалів.

Основними реакціями карбкатіонів, як і радикалів, є мономолекулярний розпад по β-правилу і бімолекулярні реакції заміщення і приєднання. Істотна відмінність карбкатіонів від радикалів - здатність перших до ізомеризації, що пояснюється значним зниженням вільної енергії при переході від первинного до вторинного і третинного карбкатіону.

***Електронний каталіз***. В електронному (окислювально-відновному) каталізі прискорюючу дію каталізаторів досягають полегшенням електронних переходів в гомолітичних реакціях за рахунок вільних електронів перехідних металів.

Перехідні метали є активними каталізаторами в переважній більшості окислювально-відновних реакцій. Залізо, наприклад, є класичним каталізатором синтезу аміаку. Кобальт, нікель, мідь і метали платинової групи виявляють високу активність в процесах гідрування і дегідрування, а також окислення. Срібло є практично єдиним каталізаторомпарціального окислення (наприклад, етилену до його окису).

Характерною особливістю перехідних металів є незавершеність їх електронних d-оболонок, що визначає їх специфічні хімічні (змінна валентність, схильність до комплексоутворення), фізичні (утворення кристалів металічного типу, робота виходу електрона з металу, електропровідність, магнітні властивості і ін.) і каталітичні властивості.

У кристалічному стані частина електронів з d-оболонок переходить в зону провідності і виникає можливість обміну електронами між d- і зовнішньої s-оболонкою. Енергетична легкість подібного переходу (визначається роботою виходу електрона з металу) призводить до того, що на зовнішній поверхні кристала утворюється певна кількість вільних електронів. Їх наявність приводить до появи на поверхні вільних валентностей - позитивних в разі вільного електрона (електронно-донорна провідність) і негативних при відсутності електрона (електронно-акцепторна, так звана «дирочна», провідність) у частки, розташованої на поверхні кристала.

Наявність вільних валентностей на поверхні електронних каталізаторів визначає перш за все їх адсорбційні (хемосорбційні) властивості. При цьому можливі два різні механізми процесу хемосорбції.

1. Поверхня каталізатора володіє меншою спорідненістю до електрону адсорбуючого атома або молекули, як, наприклад, хемосорбція кисню на металевій поверхні. В цьому випадку виникає ковалентний зв'язок за рахунок переходу вільних електронів з металу до кисню (тобто кисень є окислювачем).

2. Поверхня металу має більшу спорідненість до електрону, у порівнянні зі спорідненістю до електрону адсорбуючого атома. Типовий приклад - хемосорбція водню на металевій поверхні (наприклад, платини). В цьому випадку відбувається перехід електрона від адсорбуючої молекули в метал (водень є відновником).

***Біфункціональний каталіз*** має місце в інших промислово важливих процесах, в яких одні стадії складної реакції протікають за іонним, а інші - електронним каталізом. За таким іонно-електронним каталізом здійснюються реакції ароматизації (дегідроциклізації) нормальних алканів і п'ятичленних цикланів в процесі каталітичного риформінгу бензину, реакції деструктивного гідрування в процесі гідрокрекінгу, а також ізомеризації С4-С6 алканів.

Звичайно, каталізатори біфункціонального каталізу повинні містити в своєму складі одночасно обидва типи центрів - і металічні, і кислотні. Так, поліметалічний алюмоплатіновий каталізатор рифінгу являє собою платину, модифіковану рідкоземельними металами (наприклад, Re), на носії - оксиді алюмінію, промотованій кислотою (хлором). У каталізаторі гідрокрекінгу, наприклад алюмокобальтмолібден цеолітовому (або алюмонікельмолібден цеолітовому), Co+Мо або Ni+Mo здійснюють гідруючі-дегідруючі функції, а цеоліт є кислотним компонентом. У якості прикладу наведемо можливі схеми протікання подібних реакцій.

1. Реакція дегідроциклізації нормального гексану:

м.ц. к.ц. м.ц.

С6Н14 С6Н12 *ц*-С6Н12 С6Н6

-Н2 циклізація -3Н3

2. Реакція гідрокрекінгу:

. С6Н12 +Н2 С6Н14

С16Н34 С16Н32

-Н2 крекінг С6Н12 +Н2 С6Н14

3. Реакції ізомеризації н-бутану

СН3-СН2- СН2- СН3 СН3-СН2- СН= СН2

-Н2+Н+

СН3-СН2- СН+- СН3  СН3 – С+ - СН3

+Н2

СН3

СН3 – СН - СН3 + Н+

СН3