

**Каталитическое окисление
общие принципы**

**Полное окисление, защита
окружающей среды**

**Селективное окисление.
Основные промышленные
процессы**

Каталитическое окисление. Лекция 1

Общие принципы

- **Основные понятия**
- Процессы каталитического окисления двух классов
- Технологические особенности
- Катализаторы окисления
- Активность катализаторов окисления
- Механизм Марса-ван Кревелена
- Зависимость скорости окисления от различных параметров
- Селективность окисления

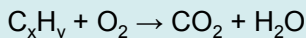
Процессы каталитического окисления двух классов

3

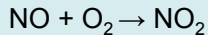
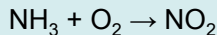
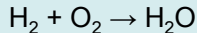
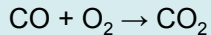
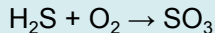
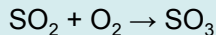
Различные катализаторы и механизмы !!

Полное (глубокое) окисление

Окисление органических молекул до конечных, термодинамически устойчивых продуктов – CO_2 и H_2O . В органических соединениях разрываются все связи C-H и C-C

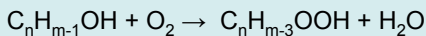
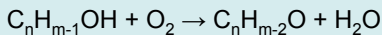
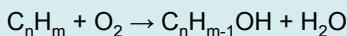


Примеры полного окисления простых молекул:

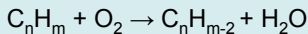


Парциальное (мягкое) окисление

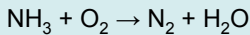
В реакциях парциального окисления происходит превращение органических молекул до продуктов промежуточного окисления (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот)



Иногда относят реакции окислительного дегидрирования



Пример парциального окисления простой молекулы:



Технологические особенности

Высокая экзотермичность:

H_2O - $\Delta H_f^\circ = -285$ кДж/моль

CO_2 - $\Delta H_f^\circ = -394$ кДж/моль

- Важны способы подвода и отвода тепла !!
- Многотрубчатые реакторы, реакторы с кипящим слоем

Взрывоопасность многих реакционных смесей

- безопасные соотношения O_2 и окисляемого реагента
- послышное введение кислорода в разные точки реактора

Катализаторы окисления

1. Оксиды переходных металлов, в которых кислород легко входит в структуру и легко извлекается из нее. Большинство промышленных катализаторов – смешанные оксиды, содержащие два или более катионов.
2. Металлы, на поверхности которых хемосорбирован кислород. Например – серебряный катализатор окисления этилена в этиленоксид, Pt сетка, используемая для окисления аммиака в оксид азота
3. Оксиды металлов, на поверхности которых активным является хемосорбированный кислород (в виде молекул или атомов).

Катализаторы окисления

Переходные металлы (основная часть)

Оксиды переходных металлов: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , и. т.д.

Металлы: Pt, Pd

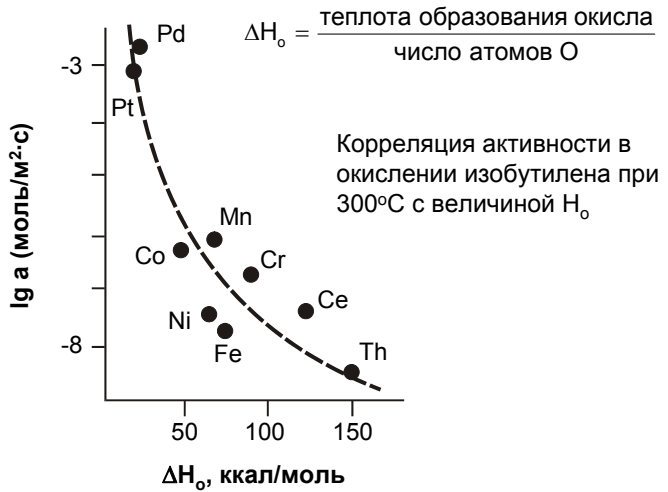
Непереходные элементы

Оксиды, способные изменять степень окисления:

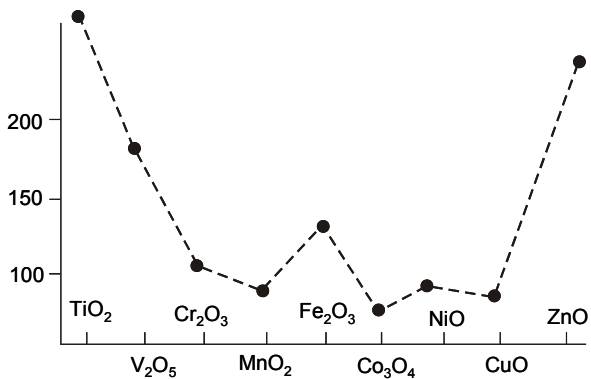
ZnO , CdO ,

Металлы: Ag

Корреляция активности с теплотой образования оксида
(Одзаки, Моро-ока, Морикава)



Энергия связи кислорода на поверхности оксидов металлов 4-го периода (по Борескову)



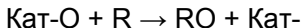
Окислительно-восстановительный механизм

П. Марс и Д. ван Кревелен, 1954:

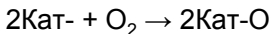
заметили, что скорость реакции не зависит от парциального давления углеводорода и его природы

двухстадийный окислительно-восстановительный механизм

1. Реакция между окисленным катализатором и углеводородом.
Окисление углеводорода и восстановление катализатора

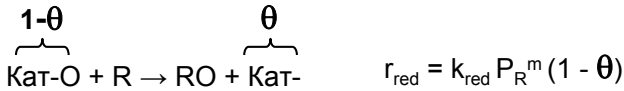


2. Повторное окисление восстановленного катализатора



Предполагалось, что активной формой кислорода является решеточный кислород – ионы O^{2-}

Скорость процесса



$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m (1 - \theta) = k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n \theta$$

$$\theta = \frac{k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m}{k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m + k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n}$$

$$r_{\text{red}} = \frac{k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m}{k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m + k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n}$$

Скорость процесса

$$r_{\text{red}} = \frac{k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m}{k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m + k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n}$$

скорость реокисления катализатора определяет скорость процесса !!

если скорость стадии
 $\text{Кат-O} + \text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{Кат-}$

\gg

чем скорость стадии
 $2\text{Кат-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Кат-O}$

то

$$k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m \gg k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n$$

скорость реакции не зависит от парциального давления углеводорода – $m = 0$

$$r_{\text{red}} = k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^n$$

высокая конц. O_2 - благоприятна

$\text{Кат-O} + \text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{Кат-}$

\ll

$2\text{Кат-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Кат-O}$

скорость окисления углеводорода определяет скорость процесса

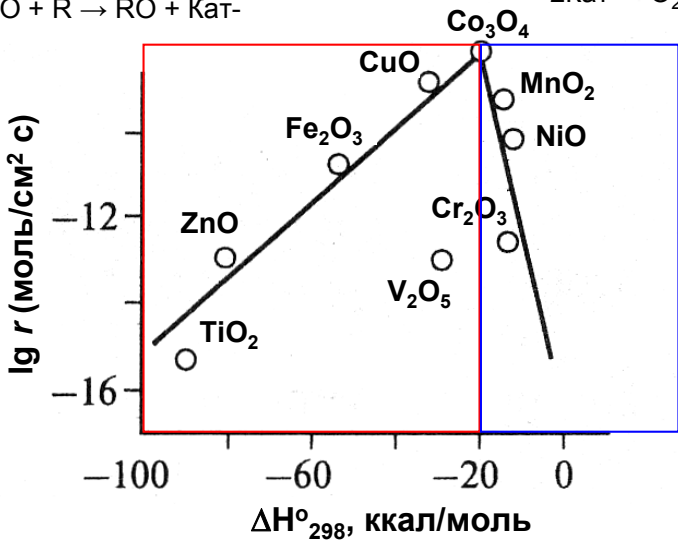
$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} P_{\text{R}}^m$$

нужен только небольшой избыток O_2

Оптимальная теплота реокисления катализатора

лимитирует
Кат-О + R → RO + Кат-

лимитирует
2Кат- + O₂ → 2Кат-О



Г.И.Голодец, В.А.Ройтер: H₂ + O₂ = H₂O при 150°C

Селективность каталитического окисления

13

как создать условия протекания реакции в нужном направлении ?



Последовательный
механизм образования
окисленных соединений



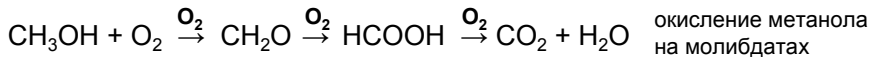
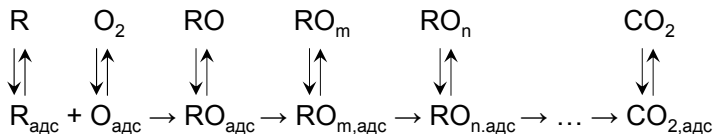
Параллельный
механизм образования
окисленных соединений



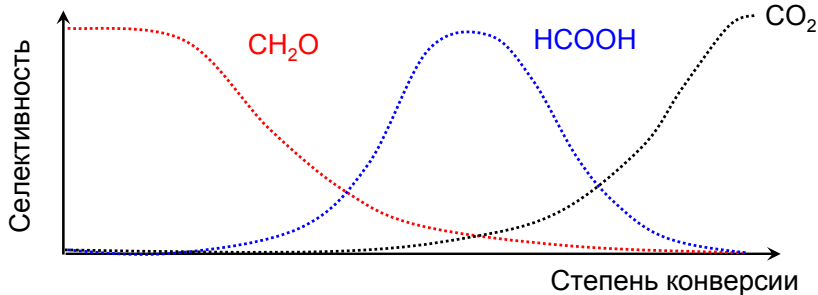
Их комбинация
(«треугольный
механизм»)

Селективность каталитического окисления 14

**Последовательный механизм
образования окисленных соединений**

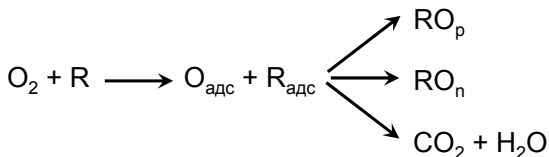


Селективность зависит от конверсии (проходит через максимум)

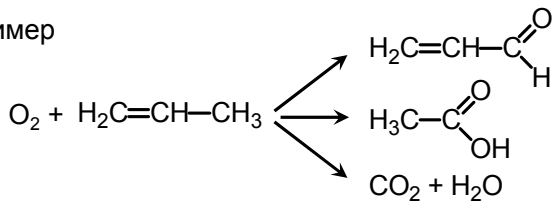


Селективность каталитического окисления

Параллельный механизм образования окисленных соединений



Пример



Парциальное окисление пропилена

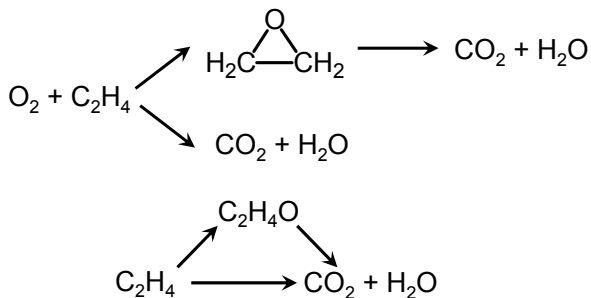
Селективность не зависит от конверсии

Упрощение !

Селективность каталитического окисления

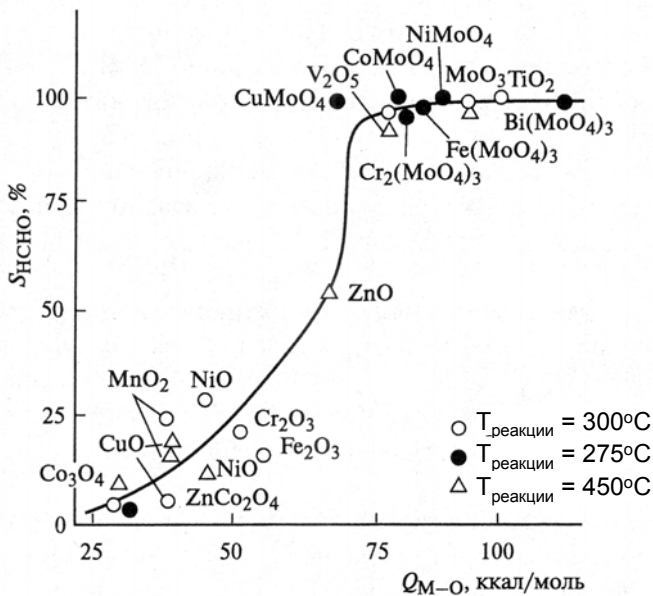
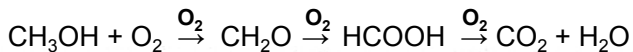
Комбинация параллельного и последовательного механизмов («треугольный механизм»)

Окисление этилена в этиленоксид на серебряном катализаторе

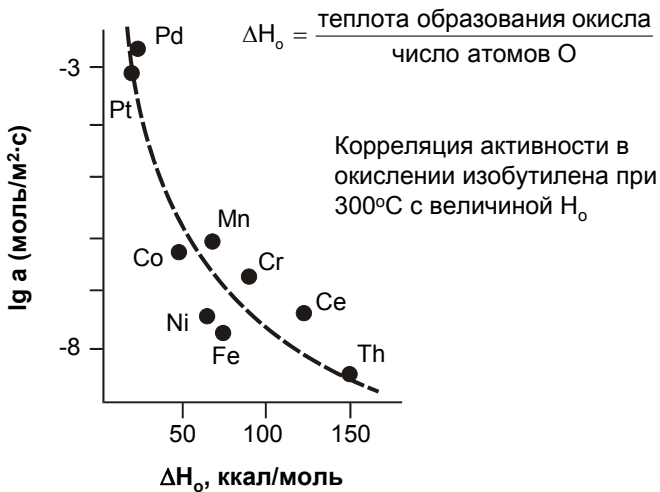


Селективность падает с ростом конверсии

Зависимость селективности от энергии связи O-катализатор



Корреляция активности с теплотой образования оксида
(Одзаки, Моро-ока, Морикава, 1966)



Наблюдается антибатная зависимость селективности и суммарной активности катализатора

Низкая энергия связи кислород-катализатор благоприятна для высокой активности катализатора, но приводит к низкой его селективности (преимущественно полному окислению)