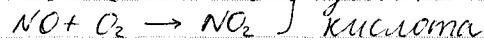
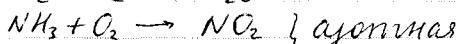
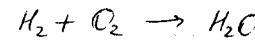


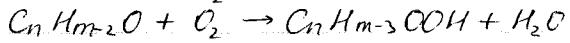
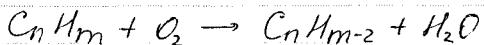
Лекция № 13.

Каталитическое окисление:
общие принципыдва классаПолное (глубокое) окисление

до CO_2 и H_2O , разрыв всех связей
 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$

Примеры:Парциальное (мягкое) окисление

до спиртов, альдегидов, кетонов,
 кислот

Окисл. гидрирование:Технологические особенности

высокая экзотермичность: $\text{H}_2\text{O} \Delta H_f^\circ = -285 \text{ кДж/моль}$
 $\text{CO}_2 \Delta H_f^\circ = -394 \text{ кДж/моль}$

- Важные способы подвода и отвода тепла!!
- Многотрубчатые реакторы, работающие в кипящем слое

Взрывоопасность:

- Важное безопасное соотношение O_2 и реагента
- Постепенное введение O_2 в рабочее пространство реактора.

Катализаторы

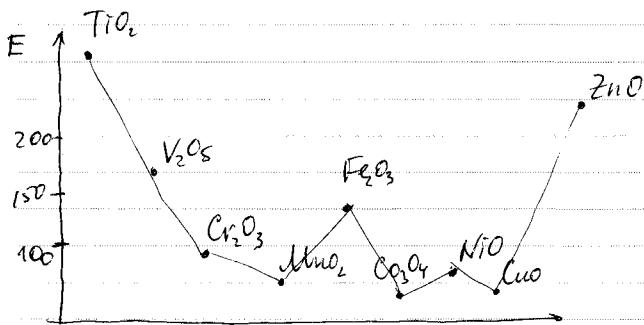
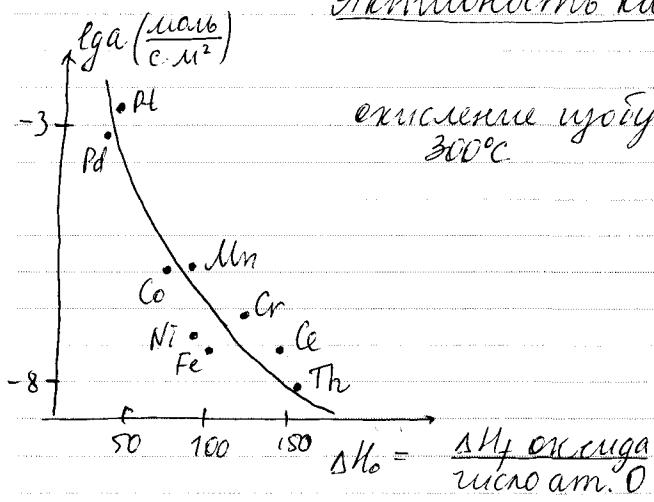
1. Оксиды ПМ - они легко входят в структуру и легко извлекаются. обычно промежуточн. к-ры - это альфа-оксиды (≥ 2 катион.)
2. Металлы, хемосорбирующие кислород ($\text{Ag}: \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}; \text{Pt}$ сетка: окисление аллифакта).
- 3. Оксиды металлов, на поверхности которых активными являются хемосорбированные кислород (в виде молекул или атомов)

2-3 классифр.: ПМ $\xrightarrow{\text{оксиды ПМ}}$
 (основн. часть) $\xrightarrow{\text{M (Pt, Pd и т.д.)}}$

НПМ $\xrightarrow{\text{мет. (Ag)}}$

оксиды, способные менять степень окисления (ZnO, CdO и т.д.).

Активность каталитатора



Механизм:

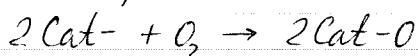
Р. Марс и Д. Ван Кревелен, 1954г.

Шесть стадий:

1. Р-процесс между окисленной кат-рой и уменьшением окисления уменьшения кат-ра

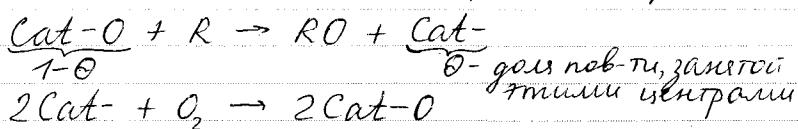


2. Повторное окисление восстановленного кат-ра:



Предполагалось, что активной формой кислорода является предположено кислород-ион O_2^- .

Скорость процесса



$$r_{red} = k_{red} P_R^m (1-\Theta) \quad (\text{обозначим } m=1)$$

$$r_{ox} = k_{ox} P_{O_2}^n \Theta$$

$$r_{red} = k_{red} P_R^m (1-\Theta) = k_{ox} P_{O_2}^n \Theta$$

$$\Theta = \frac{k_{red} P_R^m}{k_{red} P_R^m + k_{ox} P_{O_2}^n \Theta} \quad \downarrow$$

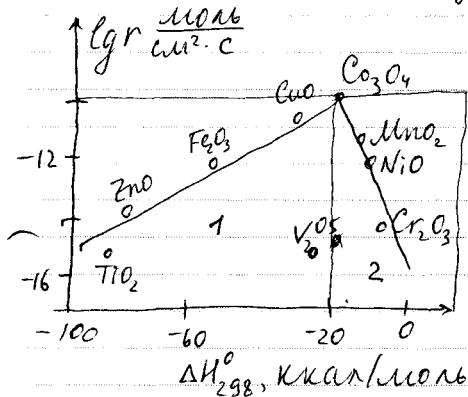
$$\Rightarrow r_{\text{red}} = \frac{k_{\text{ox}} P_{O_2}^n k_{\text{red}} P_R^m}{k_{\text{red}} P_R^m + k_{\text{ox}} P_{O_2}^n}$$

- Если $r_{\text{red}} \gg r_{\text{ox}}$, то $k_{\text{red}} P_R^m \gg k_{\text{ox}} P_{O_2}^n$ и

$r_{\text{red}} \approx k_{\text{ox}} P_{O_2}^n$, т.е. не зависит от парциального давления углекислого газа

Если $r_{\text{red}} \ll r_{\text{ox}}$, тогда

$r_{\text{red}} \approx k_{\text{red}} P_R^m$ - скорость окисления углекислого газа определяет скорость процесса.
Используется только небольшой избыток O_2



1- механизм $\text{Cat}-O + R \rightarrow RO + \text{Cat}$
2- механизм $2\text{Cat} + O_2 \rightarrow 2\text{Cat}-O$

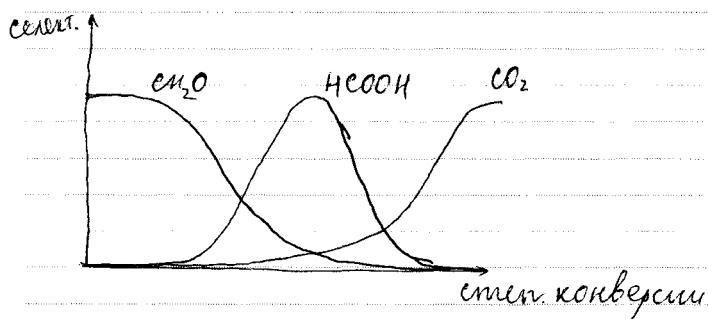
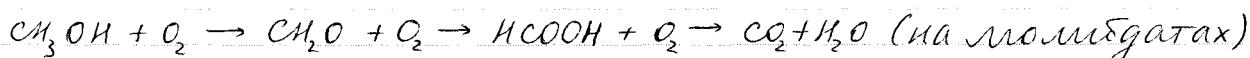
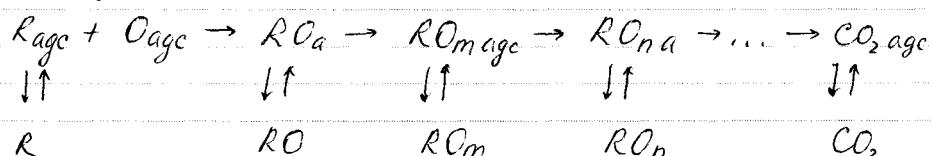
Селективность

Создание условий: \rightarrow последовательный механизм образ. окисл. соедин.

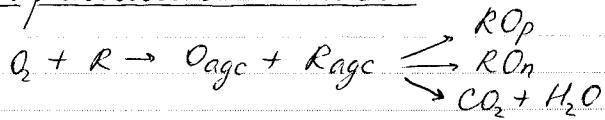
\rightarrow параллельный механизм

комбинированно-
"треугольный" механизм

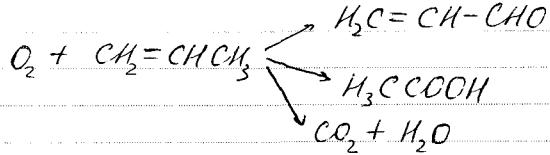
Последоват. меж-и:



Параллельный мех-н:

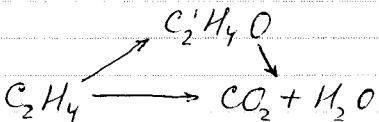
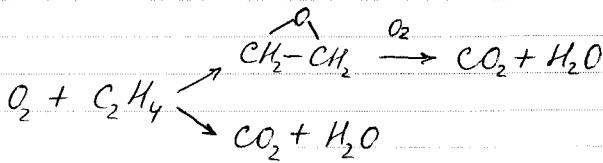
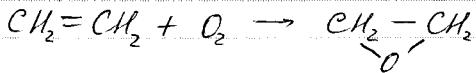
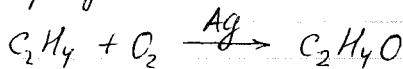


Пример:



Результатом (упрощение) селективность не зависит от конверсии.

"Треугольной" мех-н:



Селективность падает с ростом конверсии.

Наблюдается антибатная зависимость селективности и спиртурной активности катализатора.

Низкая энергия свечи Cat-O благоприятна для высокой активности ката-ра, но приводит к низкой селективности (предположительно полное окисление).