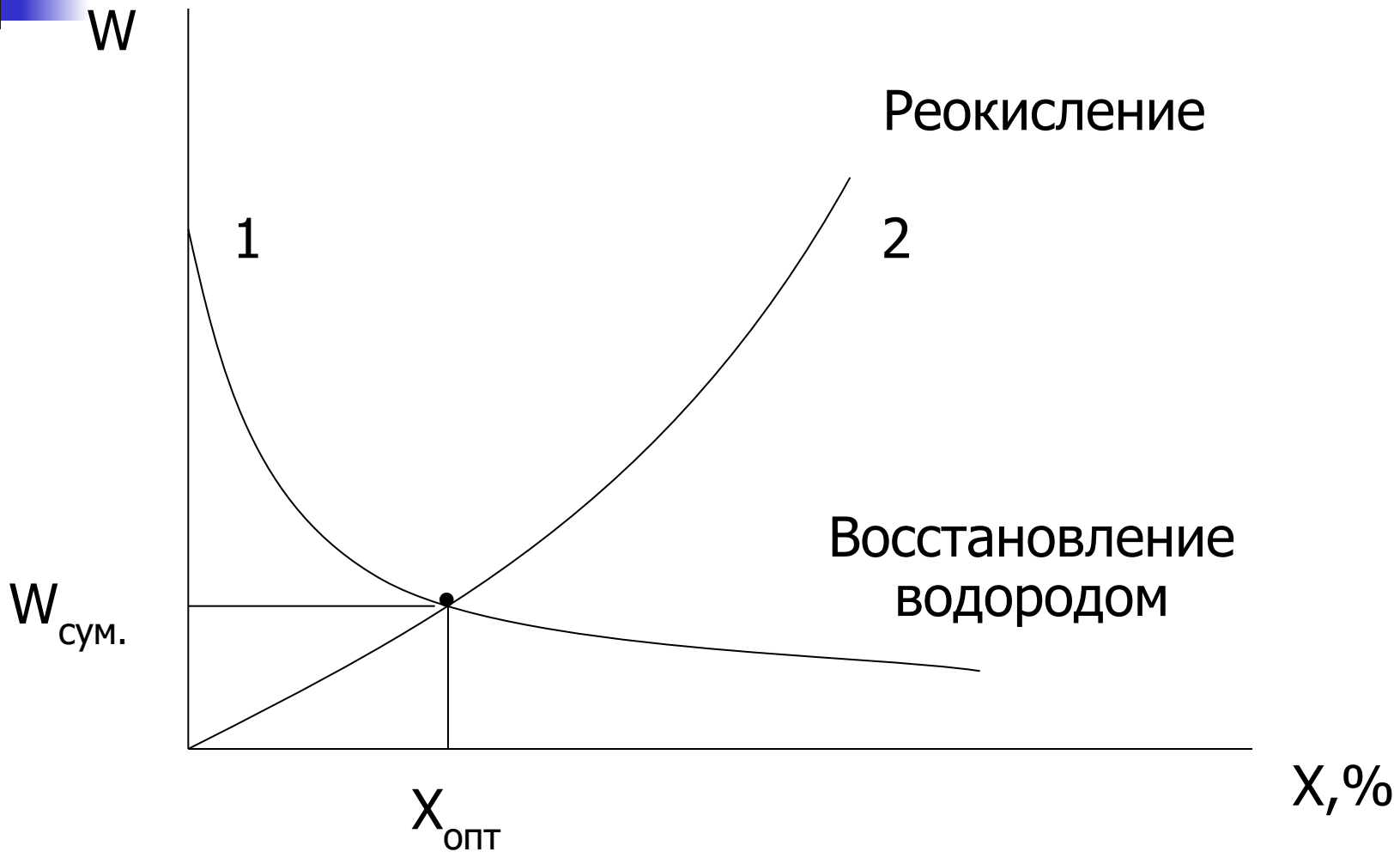
Реакции окисления. Аспекты катализа

Общие представления о механизме окисления на твердых катализаторах

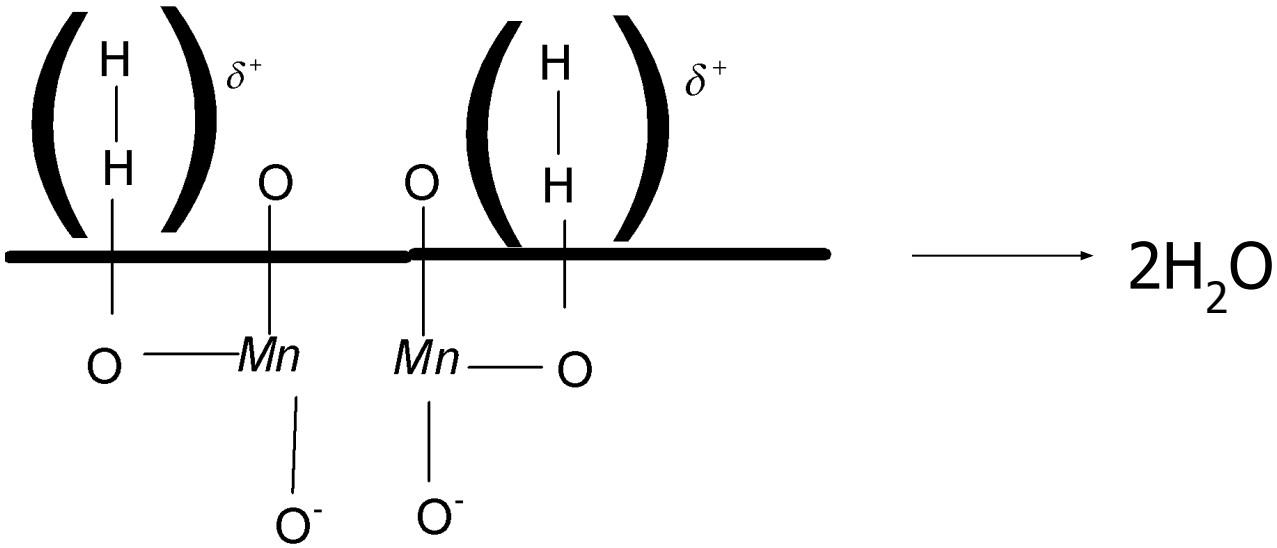
- При окислении молекулярным кислородом основным энергетическим препятствием является разрыв связи между атомами кислорода этот переход облегчается присоединением к кислороду электрона, и можно предполагать последовательное образование на поверхности катализатора следующих форм кислорода:

$$O_2 \longrightarrow O^-_2 \longrightarrow O^- \longrightarrow O^{2-}$$

Зависимость скоростей восстановления оксида Ме водородом (1) и реокисления кислородом (2) от количества удаленного с поверхности кислорода



Окисление H_2 на оксидных катализаторах



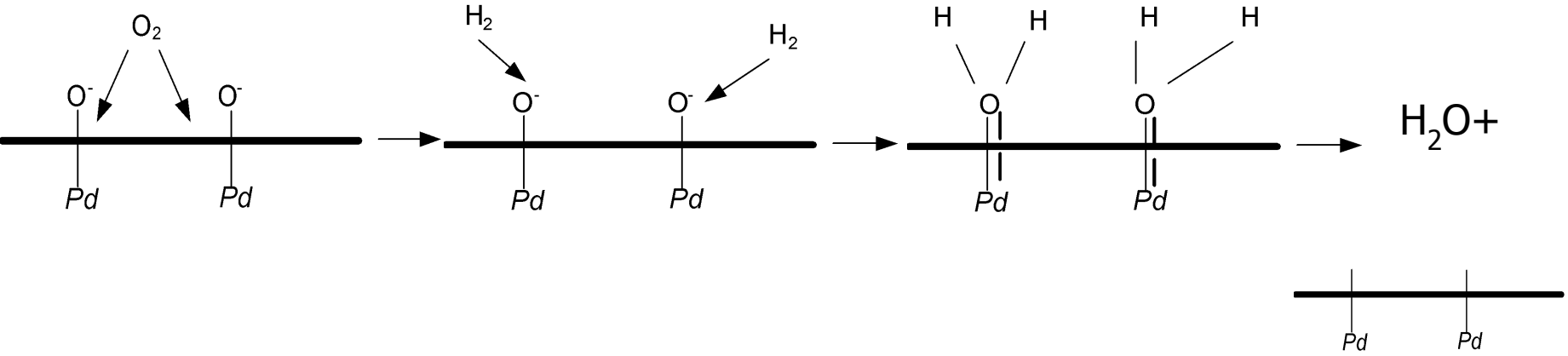
Окисление H_2 на металлических катализаторах

- <u>1 вариант</u>

$O_2 + 2[\ ] \rightleftharpoons 2[O]$

$H_2 + [O] \rightleftharpoons H_2O + [\ ]$

Me=Pt, Pd



Окисление H_2 на металлических катализаторах

- <u>2 вариант</u>

$H_2+2[O] \longrightarrow 2[OH]$

$H_2+2[OH] \longrightarrow 2H_2O+2[\ ]$

Me=Ag

$O_2+2[O] \longrightarrow 2[O]$

$H_2+2[\ ] \longrightarrow 2[\ H]$

$[O]+2[H] \longrightarrow H_2O+3[\ ]$

$H_2+[O] \longrightarrow H_2O+[\ ]$

Каталитическое окисление CO

- Окисление CO на оксидных катализаторах

$$CO + [O] \longrightarrow CO_2 + [\ ]$$

$$1/2\ O_2 + [O] \longrightarrow [O]$$

- $CO+[O^{2-}] \rightarrow CO_2+2e$
- $2e+2[V^{5+}] \rightarrow 2[V^{4+}]$
- $[V^{4+}] + O_2 \rightarrow [V^{5+}O_2^{-}]$
- $[V^{5+}O_2^{-}]+[V^{4+}] \rightarrow [V^{5+}O^{-}]$
- $[V^{5+}O^{-}]+[V^{4+}] \rightarrow 2[V^{5+}]+[O^{2-}]$
- $[V^{5+}O_2^{-}]+CO \rightarrow CO_2+[V^{5+}O^{-}]$
- $[V^{5+}O^{-}]+CO \rightarrow CO_2+[V^{4+}]$

Окисление CO на металлах

Рогинский, Третьяков

$$O_2 + [] € \quad [O_2]$$

$$CO + [] € \quad [CO]$$

$$O_2 + [] € \quad 2[O\ ]$$

$$[O_2] + CO \rightarrow CO_2 + [O]$$

$$[O] + CO \rightarrow CO_2 + []$$

$$O_2 + [] \text{€} \quad 2[O \quad]$$

$$CO + [] \text{€} \quad [CO]$$

$$CO + [O] \rightarrow CO_2 + []$$

$$[O] + [CO] \rightarrow CO_2 + 2[]$$

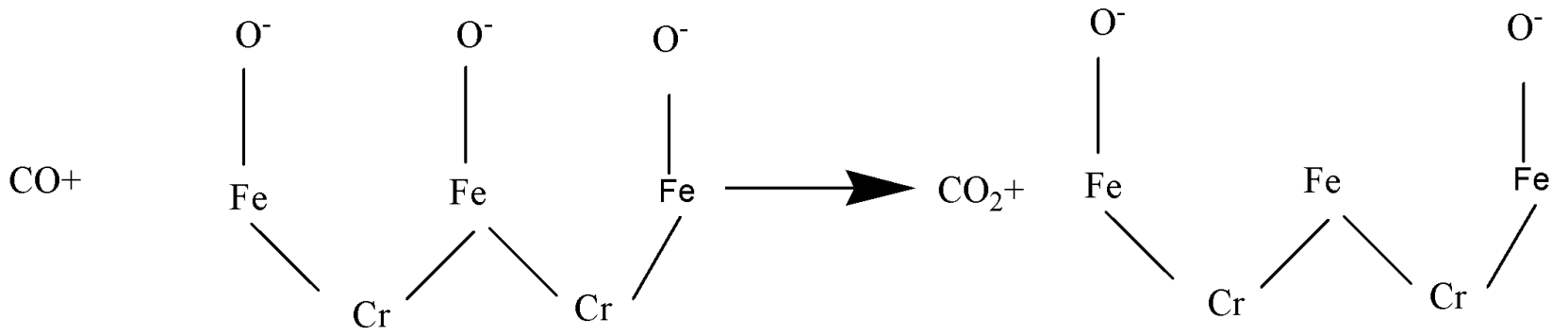
Конверсия CO водяным паром

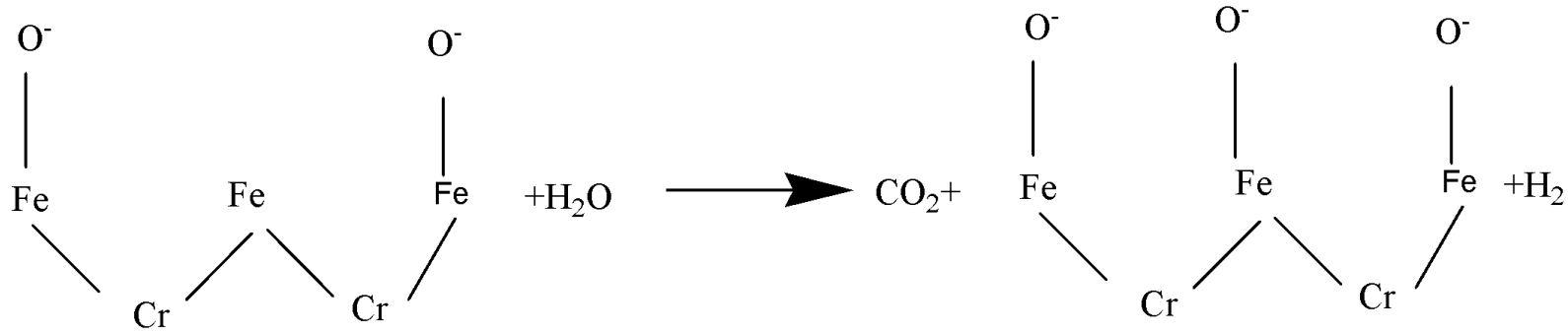
- $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 9{,}8$ ккал/моль

Катализаторы: Fe-Cr; Fe-Cu

Конверсия CO водяным паром

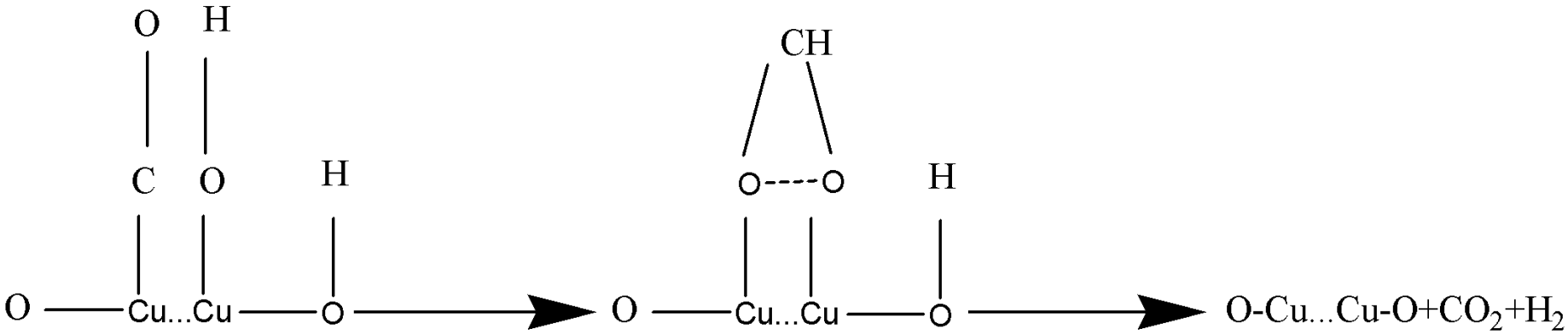
Стадийный механизм



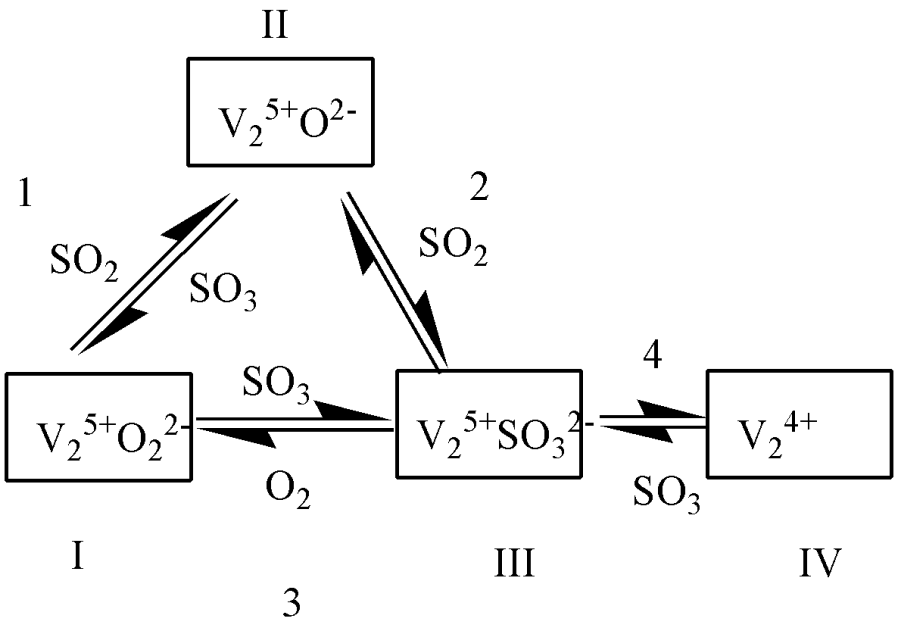


Конверсия CO водяным паром

Слитный механизм



Окисление SO_2

$$2V^{5+}+SO_2+O^{2-} \rightleftharpoons 2V^{4+}+SO_3$$

$$2V^{4+}+1/2\ O_2 \rightleftharpoons 2V^{5+}+ O^{2-}$$