

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**Н.М. Кочурова¹Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.Н. Саланов¹¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090E-mail: kochurova@catalysis**CATALYTICAL ETCHING OF PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM IN THE
OXIDATION OF AMMONIA**N.M. Kochurova¹Scientific Supervisor: Dr. A.N. Salanov¹¹Boraskov Institute of Catalysis, SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090E-mail: kochurova@catalysis

Abstract. *To reveal the mechanism of the catalytic etching of platinum catalyst gauzes during the NH₃ oxidation, we carried out detailed investigation of the surface microstructure of platinum catalysts treated in the reaction medium (NH₃+O₂). The SEM study of a polycrystalline surface microstructure on platinum, palladium, and rhodium after treatment in the NH₃ + reaction air for 1 and 5 hours shows a different microstructural rearrangement of the surface. After the catalytic reaction of ammonia oxidation for 1 hour, platinum forms a granular structure with shallow furrows 1 to 4 μm wide and indistinct grain boundaries. After a 5-hour reaction of catalytic ammonia oxidation, the grain boundaries are more clearly identified, the grooves on the grains are arranged in parallel and their size is 1-2 μm. The photomicrographs obtained on palladium show that the entire surface of palladium is covered with agglomerates with a fibrous structure after the first hour. The size of the fibrous agglomerates varies from 2 to 10 μm. After catalytic oxidation of ammonia for 5 hours on palladium is formed a deep structural reconstruction of the foil (catalytic corrosion). On rhodium for 1 hour, it is seen that light stretched regions with a width of about 2 μm are located on the surface. Light, elongated areas are represented by the accumulation of rhodium nano- and microcrystals. After oxidation of ammonia on the rhodium for 5 hours, rhodium oxidation leads to the formation of a continuous surface layer of crystals of rhodium oxide.*

Введение. Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используют в промышленном производстве азотной кислоты [1, 2]. В 1909 г Kaiser впервые предложил использовать сетки из платиновой проволоки диаметром 0,06 мм для окисления NH₃ воздухом. Такие сетки до сих пор используются в химической промышленности. В настоящее время в промышленном окислении NH₃ кислородом воздуха в основном применяются сетки, изготовленные из сплавов платиновых металлов, эффективно работающие в течение 4-12 месяцев [2]. В ходе этого процесса происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки сеток, которая характеризуется образованием фасеток, кристаллов и крупных агломератов; кроме того, наблюдаются унос платины и снижение активности катализатора [1, 2]. Для

того, чтобы выяснить механизм каталитической коррозии платиноидных сеток в процессе окисления аммиака, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности поликристаллических образцов платины, палладия и родия, обработанных в реакционной среде (~10% NH₃ в воздухе).

Материалы и методы исследования. В качестве катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt, Pd и Rh размером 10 x 5 x 0,04 мм. Каталитический процесс окисления NH₃ кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси (~10%NH₃ в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образцы закрепляли исследуемой поверхностью навстречу потоку перед пакетом с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий окисления аммиака, и выдерживали при данной температуре в течение 1 и 5 ч. Микроструктурные превращения и морфологию поверхности поликристаллических фольг изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого составляет 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат.

Результаты. На рис. 1 приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), Pd(poly) и Rh(poly), обработанных в реакционной смеси 10% NH₃ в воздухе при T = 1133 К в течение 1 и 5 ч, рис. 1 а, в, д и рис. 1 б, г, е, соответственно.

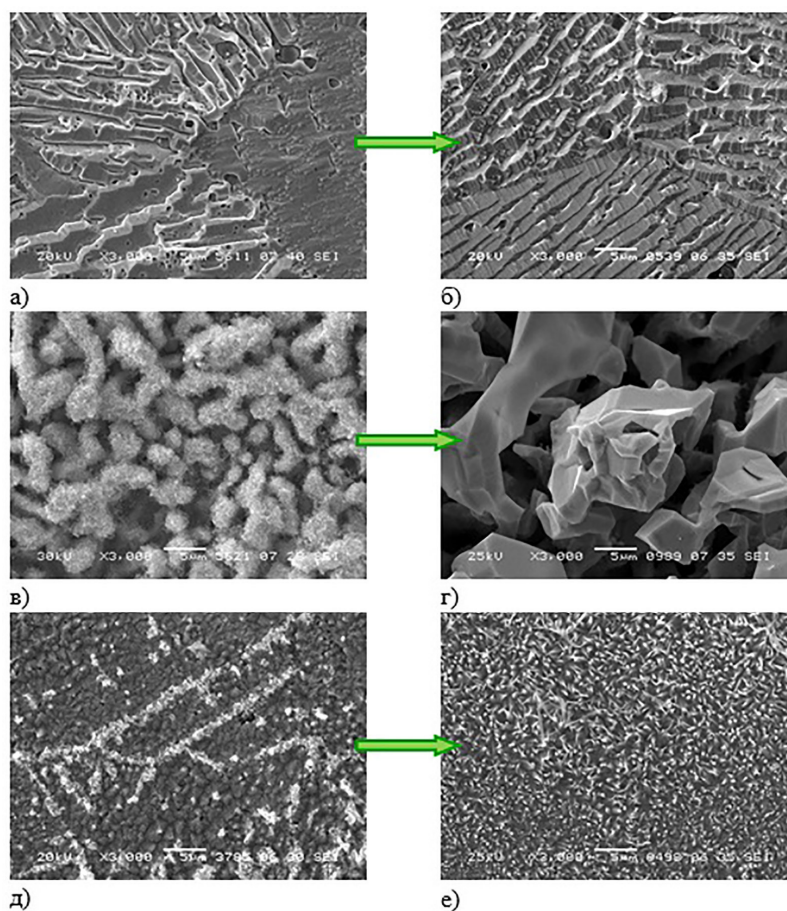


Рис. 1. Микроскопические изображения поликристаллических фольг Pt, Pd и Rh(poly), полученные после каталитической реакции окисления NH₃ (~10%NH₃ в воздухе) при T = 1133 К в течение 1 (а, в, д) и 5 часов (б, г, е). Микроснимки получены в режиме вторичных электронов при увеличении x3 000

После каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 ч на Pt(poly) образуется зернистая структура с зёрнами, покрытыми бороздами (фасетками) шириной от 1 до 4 мкм и глубиной около 1 мкм, разделённых межзёрнными границами, рис. 1 а. После окисления аммиака в течение 5 ч, фасетки, покрывающие зёрна, приобретают кристаллическую огранку, однако их размер практически не меняется, рис. 1 б. После окисления аммиака на Pd(poly) в течение 1 ч поверхность катализатора покрывается агломератами размером 2-10 мкм, покрытых волокнами, состоящими из поликристаллов палладия различного размера и формы, рис. 1 в. После окисления аммиака в течение 5 ч на поверхности Pd(poly) формируется сплошной шероховатый слой из микрокристаллов и пористых агломератов палладия размером 10-20 мкм, со сквозными порами диаметром 1-2 мкм и разделённых протяжёнными пустотами шириной 1-10 мкм, рис. 1 г.

После окисления аммиака на Rh(poly) в течение 1 ч на поверхности родия образуются светлые вытянутые области шириной около 2 мкм, которые представлены скоплением нано- и микрокристаллов родия, рис. 1 д. Тёмные области содержат частицы оксида родия Rh_2O_3 размером 1-2 мкм, сформировавшимися в ходе окисления металла. После окисления аммиака на Rh(poly) в течение 5 ч происходит глубокое окисление родия, приводящее к формированию сплошного поверхностного слоя из кристаллов оксида родия, на котором формируется сплошной слой из кристаллов Rh пирамидальной формы, рис. 1 е.

Заключение. Полученные данные указывают на различную степень коррозии поликристаллических образцов Pt, Pd, Rh, сформированную в ходе окисления аммиака при $T = 1133$ К в течение 1 и 5 ч. На Pt(poly) взаимодействие молекул NH_3 с атомами кислорода, внедрёнными на дефектах, приводит к локальному повышению температуры в области дефектов, что ускоряет поверхностную диффузию атомов металла, приводящую к коррозии поверхностного слоя катализатора. На Pd(poly) в течение 1 часа атомы кислорода растворяются не только на дефектах, но и в решётке металла, что приводит к образованию оксида PdO. После окисления NH_3 в течение 5 часов оксид PdO разлагается и NH_3 реагирует с внедрёнными в решётку Pd атомами O_{abs} , что приводит к глубокой коррозии. При окислении аммиака на Rh(poly) образуется сплошной слой частиц-кристаллов Rh_2O_3 и аммиак реагирует с кислородом оксида, что приводит к выделению атомов Rh на поверхность кристаллов оксида, они мигрируют по поверхности оксида и десорбируются в газовую фазу. Повышенная концентрация атомов Rh в приграничном газовом слое инициирует образование и постепенный рост вытянутых пирамидальных кристаллов Rh с низкой концентрацией дефектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. – New York: McGraw-Hill increment, 1980.
2. Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis. Springer Science+Business Media, Limited liability company, 2011