

**ОКИСЛЕНИЕ И КОРРОЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В O₂ И В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

Н.М. Кочурова^{1,2}

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.Н. Саланов²

¹Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. Карла-Маркса, 20, 630073

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: netttiil@gmail.com

**OXIDATION AND ETCHING OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM IN O₂ AND DURING THE
OXIDATION OF NH₃**

N.M. Kochurova^{1,2}

Scientific Supervisor: Dr. A.N. Salanov²

¹Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx str., 20, 630073

²Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

E-mail: netttiil@gmail.com

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 oxygen, and in the reaction medium (NH₃+O₂). SEM study of the polycrystalline platinum surface microstructure after treatment in O₂ and in the reaction mixture NH₃ + air shows different microstructural rearrangement of the surface. In the O₂ atmosphere the surface graphite-like film is destroyed during the oxygen reaction with carbon resulting in the growth of grains to 10–200 μm. During these processes the grain surface morphology does not significantly change and remains practically smooth. In the reaction mixture NH₃ + air the surface graphite-like film is quickly destroyed, and oxygen is penetrated at the grain boundaries, dislocations and other defects. The NH₃ reaction with the penetrated oxygen results in local overheating in the defect area leading to intense release of Pt atoms to the surface. Pt atoms migrate on the surface and gradually form new crystalline faces and facets. As a result, a continuous corrosion layer covering the entire surface of polycrystalline platinum is formed.

Введение. Окисление аммиака воздухом широко используется в химической промышленности для получения азотной кислоты [1]. Основным катализатором являются платиноидные сетки с преимущественным содержанием платины. Известно, что во время этого процесса происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя сеток (каталитическая коррозия), которая приводит к потерям платины и существенно снижает каталитическую активность [2]. В основном рассматриваются два механизма каталитической коррозии, связанные с повышением подвижности поверхностных атомов металла под действием адсорбатов и образованием летучих оксидов платины (PtO₂ и др.) [2]. Для того, чтобы определить механизм каталитической коррозии платиноидных сеток в процессе окисления аммиака, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности платиновых катализаторов, обработанных в кислороде и в реакционной среде (~10%NH₃ в воздухе).

Материалы и методы исследования. В качестве катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt с размером $10 \times 5 \times 0,04$ мм. В кислороде образцы отжигали в проточном кварцевом реакторе в потоке ($21,5\%O_2$, $78,5\%He$) при давлении 1 атм и скорости потока 1,5 л/ч. Каталитический процесс окисления NH_3 кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси ($\sim 10\%NH_3$ в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образец закрепляли перед пакетом с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий окисления аммиака, и выдерживали при данной температуре в течение 5 часов. Платиноидные сетки были изготовлены из поликристаллической проволоки ($d = 92$ мкм) с составом (вес.%) 81% Pt, 15% Pd, 3,5% Rh и 0,5% Ru. 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. Было установлено, что поверхность исходной платиновой фольги была покрыта сплошной графитообразной углеродной плёнкой толщиной 5–10 нм.

Результаты. На рис. 1 приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), обработанной в O_2 и в реакционной смеси $10\%NH_3$ в воздухе при $T = 1133$ К в течение 3–5 часов, рис. 1 а, в, д и рис. 1 б, г, е, соответственно. После обработки в O_2 на поверхности наблюдаются зёрна различных форм и размеров и чёткие межзёрненные границы рис. 1 а, в. Кроме того, видны тёмные включения с размером около 1 мкм, связанные по-видимому с фрагментами исходной поверхностной графитоподобной плёнки, рис. 1 в. На поверхности зёрен фасеток, кристаллических образований обнаружено не было. После обработки Pt(poly) в реакционной среде ($10\%NH_3$ в воздухе) обнаружена существенная реконструкция поверхности. На рис. 1 б видны чёткие межзёрненные границы и зёрна различного размера. Поверхность зёрен покрыта кристаллическими фасетками, располагающимися параллельными рядами. Форма фасеток и их расположение существенно различаются на соседних зёрнах. Структура поверхности зёрен, по-видимому, влияет на процесс фасетирования поверхности платины.

Заключение. В процессе каталитического окисления аммиака при взаимодействии с кислородом с платиной происходит удаление с поверхности графитообразного слоя с последующей диссипативной хемосорбцией кислорода на поверхности платины. Известно, что растворение кислорода в решётке платины с образованием оксидных фаз протекает медленно. Однако, атомы кислорода могут внедряться на дислокациях, межзёрненных границах и других дефектах. Взаимодействие молекул аммиака с атомами кислорода на дефектах приводит к локальному перегреву поверхности в области дефектов и атомы платины начинают выделяться на поверхность, мигрируя по ней и встраиваются в более энергетически выгодные места, формируя коррозионный слой. Полученные данные указывают на определяющую роль реакции каталитического окисления NH_3 в микроструктурной перестройке поверхности платины. Реакция кислорода с платиной приводит только к постепенному росту зёрен и формированию межзёрненных границ.

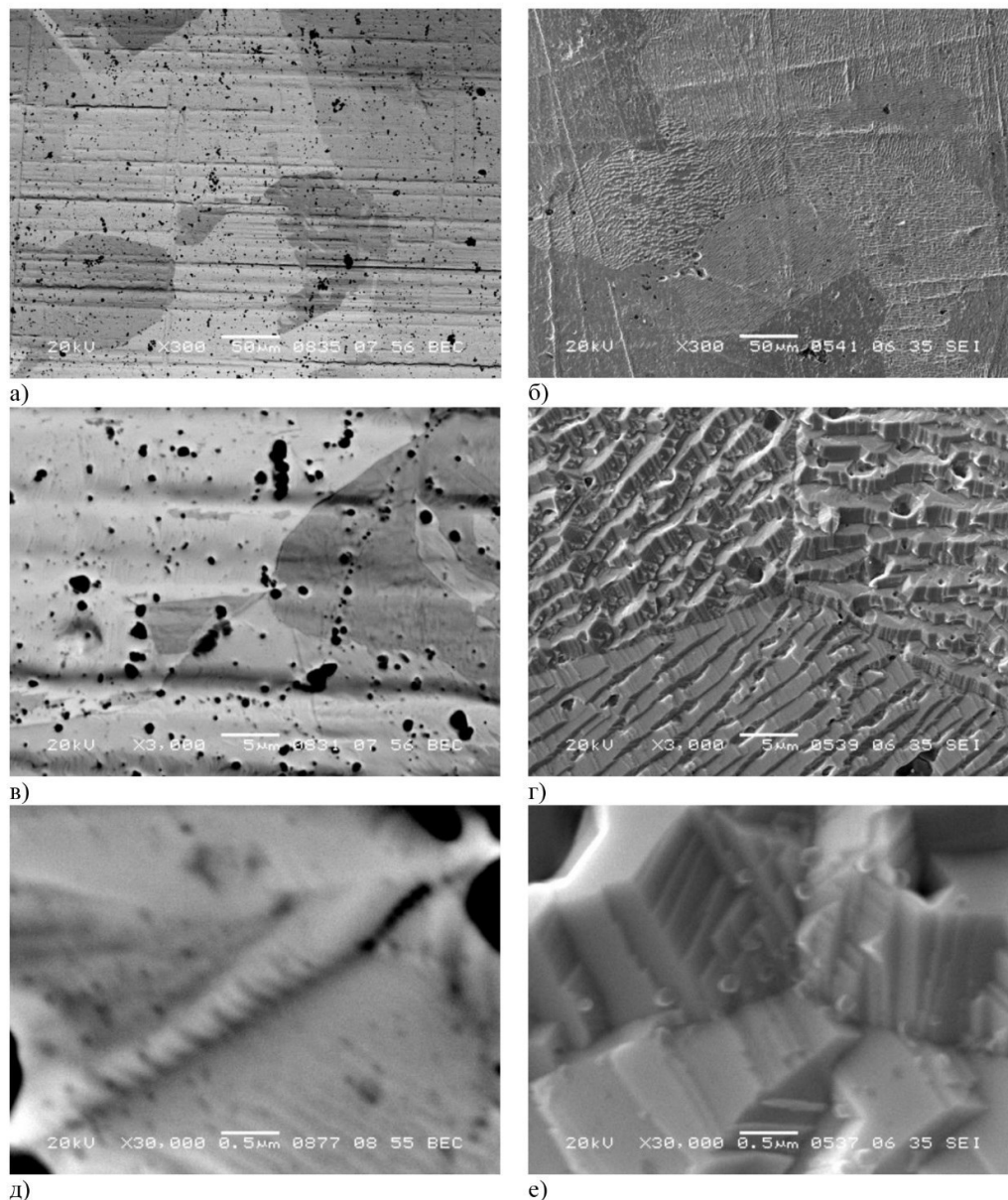


Рис. 1. Микроскопические изображения поликристаллической фольги Pt (poly), обработанной в кислороде (21,5%O₂, 78,5%He) при T = 1133 K в течение 3 часов (а, в, д) и микроснимки поликристаллической фольги Pt (poly), полученные после каталитической реакции окисления NH₃ (~10%NH₃ в воздухе) при T = 1133 K в течение 5 часов (б, г, е). Микроснимки получены в режиме вторичных (а, в, д) и обратно-отражённых электронов (б, г, е) при увеличениях x300, x3 000 и x 30 000

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №0303-2016-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis, Springer Science+Business Media, LLC. – 2011.
2. McCabe R. W., Pignet T., Schmidt L. D. (1974). Catalytic Etching of Platinum in NH₃ Oxidation. Journal of catalysis, no. 32, pp. 114–126.