

УДК 661.892:536

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ

Гринь Г.І., Хильченко Г.С., Трофименко Д.О., Дейнека Д.М., Авіна С.І.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Проаналізовано термодинамічні реакції утворення оксидних сполук платини, родію та паладію. Установлено, що існування газоподібних оксидів платини в інтервалі температур 1200–1300°K з точки зору термодинаміки малоімовірно. Найбільш термодинамічно стійкими в цих умовах є оксиди Rh_2O і Rh_2O_3 . Існування оксиду паладію (II) в конденсованому стані термодинамічно можливо тільки до температури 1150°K. Запропоновано шляхи подальшого дослідження зменшення втрат при окисненні NH_3 .

Ключові слова: паладій, родій, платина, термодинаміка, каталізатор.

Постановка проблеми. Світовий рівень використання платинових металів збільшується з кожним роком, а середній приріст їх видобутку зменшується. Платина, паладій і родій знаходять широке застосування в різних галузях промисловості, у тому числі хімічної, в якості каталізаторів для технологічних процесів.

Через відсутність на Україні родовищ платинових металів для потреб хімічної промисловості їх доводиться закуповувати за кордоном. При цьому щорічні втрати платиноїдів у виробництві азотної кислоти складають до 600 кг. Тому вирішення питання про зниження безповоротних втрат благородних металів в різних хімічних виробництвах, у тому числі азотної на сьогоднішній день для нашої країни є актуальним і важливим.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Складність технологічного процесу окиснення NH_3 , вплив реакційного середовища на втрати досліджено авторами [1; 2] при використанні в якості каталізатора PtO_2 . Оксид платини (II) виявився високоактивним, а при аналізі після експерименту в складі каталізатора, крім PtO_2 , виявили наявність металевої платини.

Платина у вигляді PtO_2 підтверджуються дослідженнями структури каталізатора за допомогою скануючого електронного мікроскопа [3]. Установлено, що травлення каталізатора відбувається набагато слабкіше, ніж у сумішах газів.

Величина граничного шару процесу знаходиться в межах 10^{-1} мм, середній вільний пробіг молекул близько 1 мкм. Виникнення такого шару характеризується ламінарним режимом потоку і високим градієнтом температур. Визначено [4], що платиновий каталізатор втрачається за лінійною залежністю від температури. Рентгеноструктурний аналіз парів платини дозволив встановити, що вони складаються з оксидів платини, а металографічний підтвердив рівномірний розподіл реакції за всією поверхнею каталізатора.

Такий механізм утворення добре узгоджується з властивостями платинових металів [5; 6]. Так, паладій під дію кисню перетворюється в PdO , у той час як платина при нагріванні в атмосфері кисню окислюється тільки з поверхні і утворює оксид PtO_2 [7].

Авторами робіт [8] були проведені дослідження з вивчення взаємодії кисню з чистою платиною, а також з Pt – Rh і Pt – Rh – Ru каталізаторними сплавами. Показано, що теплова

обробка платинового кристала ($T = 800\text{--}900^\circ K$, $P = 0,1$ МПа) сприяє появі на його поверхні одного-двох моношарів оксиду платини (II) товщиною близько 0,7 нм. Дослідження з платиновими металами проводилися при температурах 1163 і 1373°K. У результаті реакції каталізаторних сплавів з киснем утворювалися летючі оксиди PtO_2 , RhO_2 і PdO . Також відзначено, що збільшення концентрації паладію в сплаві призводить до зменшення швидкості утворення цих оксидів. У той же час було встановлено, що швидкість утворення летючого оксиду паладію в багато разів нижче, ніж оксидів платини і родію.

Оксид паладію (II) був виявлений тільки при температурі вище 1573°K. У зв'язку з цим передбачається, що при 1163 і 1373°K PdO утворюється в результаті випаровування паладію і подальшого його окислення в газовій фазі, а не внаслідок безпосереднього окислення цього металу на поверхні каталізатора, як у випадку PtO_2 і RhO_2 .

Таким чином, можна припустити, що присутність у поверхневому шарі каталізатора неактивного по відношенню до кисню паладію перешкоджає утворенню діоксидів платини і родію, і тим самим, сприяє зниженню втрат у Pt-Rh-Pd каталізаторі.

Дані висновки знайшли підтвердження в роботі [9; 10], в якій наводяться результати порівняльного дослідження втрат платини з платиновородієвих і платінопаладієвих каталізаторних сіток, а також результати впливу паладієвого компонента в сплавах на втрати платини при окисленні аміаку.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Вивчення літературних і патентних джерел, а також аналіз вітчизняних і зарубіжних способів уловлювання металів платинової групи, що втрачаються у виробництві азотної кислоти, дозволили визначити основні напрямки розробки способу зменшення безповоротних втрат платини, паладію і родію.

Існуючі механічні та хімічні методи зменшення втрат, описані в літературі мають ряд суттєвих недоліків: низьким ступенем уловлювання, високою вартістю, складністю подальшого поділу і вилучення платиноїдів, низькою термостійкістю і високою гігроскопічністю. Таким чином, важливо провести термодинамічну оцінку можливості утворення летючих сполук благородних металів.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є термодинамічна оцінка можливості утворення оксидних сполук благородних металів. Дослідити процес взаємодії платини, паладію і родію з киснем і водяною паром.

Виклад основного матеріалу. Термодинаміка реакцій утворення сполук платини. Для того щоб правильно підібрати адсорбент для уловлювання того чи іншого металу, необхідно знати при яких температурах, в якому стані (газоподібному або твердому) та у вигляді якої сполуки (проста речовина або оксид) найбільш ймовірно його утворення. З цією метою було проведено термодинамічний аналіз можливих реакцій утворення сполук платинових металів.

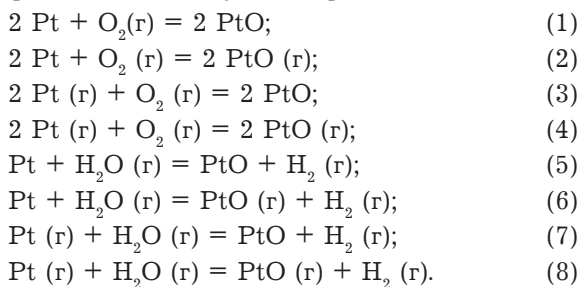
З метою наочності, термодинамічний розрахунок за участю благородних металів з газової (робочої) середовищем представлений у вигляді реакцій, що характеризують їх послідовне (по стадійне) окислення від нижчого до вищого оксиду.

У роботах [11; 12] йдеться про механізм втрачати платинового каталізатора, згідно з яким, у залежності від технологічних умов, у процесі окислення аміаку платиноідні сітки втрачають дорогі метали у вигляді механічних частинок 30-70%, у вигляді PtO_2 і в дуже незначній кількості у вигляді пари платини (в результаті сублімації). Таким чином, необхідно було розглянути реакції за участю як твердої, так і газоподібної платини.

В агрегаті окислення аміаку при температурі синтезу до складу газового середовища входить: $O_2(r)$, $H_2O(r)$, $NO(r)$ і $NH_3(g)$. Найбільшу зацікавленість представляють реакції за участю кисню і парів води. Реакції металів платинової групи з оксидами азоту і аміаком у даній роботі не розглядалися, тому що, згідно з літературними даними [13], ці сполуки при $T=1273^{\circ}K$ не утворюються або є термодинамічно нестійкими.

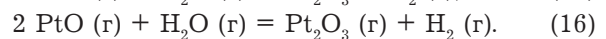
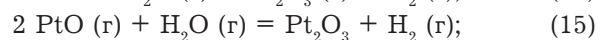
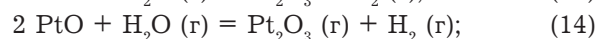
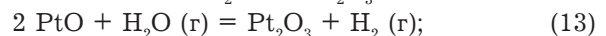
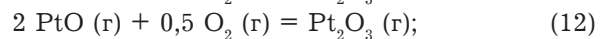
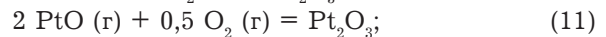
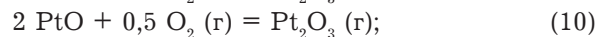
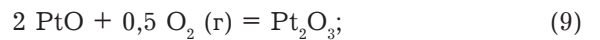
У даній роботі значення ΔG_T^0 визначалося методом точного інтегрування [15].

Можливість утворення сполук Pt з O_2 та H_2O розраховані за наступними реакціями:



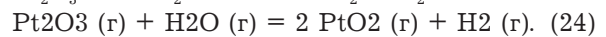
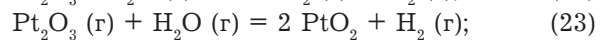
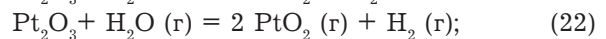
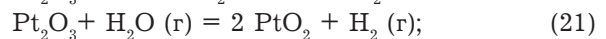
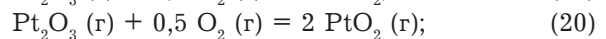
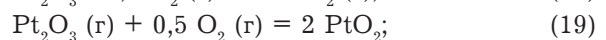
При подальшому окисленні оксиду платини (II), що знаходиться в конденсованому стані, термодинамічно можливо до температури $620^{\circ}K$ утворення тільки тривалентного твердого оксиду і тільки в конденсованому стані, в той час як оксид платини (II) у газоподібному стані інтенсивно взаємодіє як з киснем (реакції 9-12) так і з парами води (реакції 13-16) з утворенням оксиду платини (III) в різних агрегатних станах.

Оксиди платини (III), що утворилися по реакціях 18, 20, швидше за все будуть розкладатися при більш високих температурах (табл. 2).



Згідно з даними табл. 2, не виключена термодинамічна ймовірність утворення оксидів платини (IV). Як видно з реакції (17), оксид платини (IV) термодинамічно стійкіше Pt_2O_3 (реакція 9) і менш, ніж PtO (реакція 1).

Пари води, як і раніше (реакції 21, 22 і 24), проявляють інертність по відношенню до оксидів платини знаходяться в конденсованому стані:



Таким чином, утворення газоподібних оксидів у результаті їх випаровування термодинамічно малоймовірно і можливо тільки з платини знаходиться в газоподібному стані. Саме ж існування оксидів платини в інтервалі температур експлуатації платинового каталізатора окислення аміаку ($1200-1300^{\circ}K$) з точки зору термодинаміки малоймовірно. Однак раніше авторами [8] були проведені дослідження, в яких доводиться можливість існування в атмосфері кисню при температурах $1073-1773^{\circ}K$ як твердих так і газоподібних оксидів благородних металів. Тому для подальшого детального вивчення механізму взаємодії платини

Таблиця 1

Значення ΔG_T^0 можливих реакцій окиснення платини (кДж)

№ реакції	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(1)	-89,78	-72,137	-38,53	-6,29	24,58	54,03
(2)	817,67	795,04	752,02	710,6	670,52	631,65
(3)	-1131,3	-1083	-989,21	-897,05	-806,57	-717,83
(4)	-223,86	-215,79	-198,65	-180,17	-160,63	-140,21
(5)	183,71	187,86	194,83	200,5	205,06	208,63
(6)	637,43	621,45	590,11	558,93	528,03	497,44
(7)	-337,06	-317,55	-280,51	-244,89	-210,52	-177,3
(8)	116,67	116,04	114,77	113,55	112,45	111,51

Таблиця 2

Значення ΔG_T^0 можливих реакцій окиснення оксидів платини (кДж)

№ реакції	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(9)	-30,68	-20,99	-1,90	17,16	36,09	54,82
(10)	665,51	635,51	579,71	527,52	478,60	432,75
(11)	-938,14	-888,17	-792,45	-699,71	-609,85	-522,81
(12)	-241,94	-231,67	-210,85	-189,36	-167,34	-144,87
(13)	197,91	202,94	212,20	220,80	228,86	236,43
(14)	894,10	859,44	793,80	731,16	671,37	614,36
(15)	-709,54	-664,24	-578,36	-496,08	-417,08	-341,19
(16)	-13,35	-7,74	3,24	14,28	25,43	36,74
(17)	-41,70	-33,03	-15,96	1,08	17,99	34,70
(18)	454,25	424,83	370,75	321,00	275,18	233,06
(19)	-737,89	-689,53	-597,56	-509,27	-424,53	-343,24
(20)	-241,94	-231,67	-210,85	-189,36	-167,34	-144,87
(21)	186,90	190,90	198,14	204,72	210,76	216,31
(22)	682,84	648,76	584,85	524,64	467,95	414,67
(23)	-509,29	-465,60	-383,46	-305,64	-231,76	-161,62
(24)	-13,35	-7,74	3,24	14,28	25,43	36,74

ни з компонентами адсорбенту розглядатися будуть не тільки реакції з елементарної платиною, а й з її оксидами.

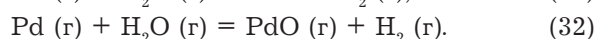
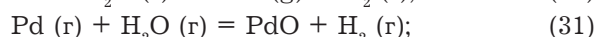
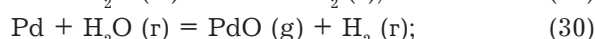
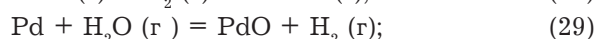
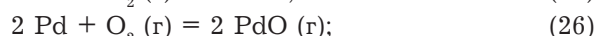
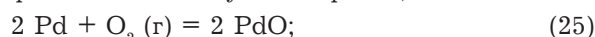
Термодинаміка реакцій утворення сполук паладію. Останнім часом один з найефективніших способів уловлювання платини у виробництві неконцентрованої азотної кислоти є використання пакетів сіток з паладію [14]. Основний недолік даного методу – безповоротні втрати самого паладію. У даній роботі пропонується адсорбент, який також ефективно здатний вловлювати паладій як і платину. У зв'язку з цим, для подальшого вивчення механізму взаємодії компонентів адсорбенту з паладієм, необхідний попередній термодинамічний розрахунок можливих реакцій утворення летючих сполук паладію.

З огляду на подібність фізико-хімічних властивостей паладію і платини, цілком логічно припустити, що паладій, як і сама платина, втрачається не тільки у вигляді механічних частинок, але і також у вигляді пари за рахунок сублімації [8].

У табл. 3 наведені значення енергії Гіббса для реакцій за участю паладію і кисню. Утворення газоподібного оксиду паладію (II) можливо тільки з паладію знаходиться в газоподібному стані (реакція 28), причому вище температури 925°К можливо зворотне протікання реакції. Існування оксиду паладію (II) в конденсованому стані термодинамічно можливо тільки до температури 1150°К (реакція 25), в той час як газо-

подібний паладій здатний утворювати твердий оксид у всьому досліджуваному інтервалі температур (реакція 27), який потім розкладається за зворотною реакцією.

Можливість утворення сполук Pd з O₂ та H₂O розраховані за наступними реакціями:



Також були розглянуті реакції за участю парів води (реакції 29 – 32). Як видно з табл. 3, термодинамічно можливе протікання реакції тільки між газоподібним паладієм і парами води з утворенням твердого оксиду (реакція 31), інші реакції малоімовірні.

Таким чином, у результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що оксид паладію термодинамічно стійкіше оксидів платини, утворення оксидів відбувається, в основному, за рахунок кисню і, як наслідок, втрати паладію, швидше за все, відбуваються не тільки у вигляді механічних частинок і парів, а й у вигляді оксидів.

Таблиця 3

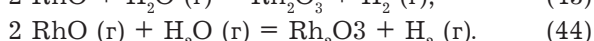
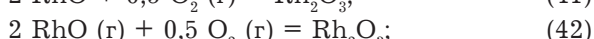
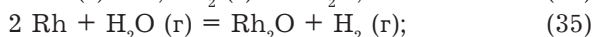
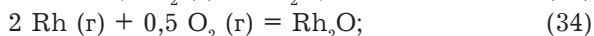
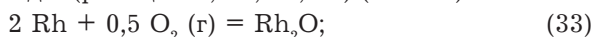
Значення ΔG_T^0 можливих реакцій окиснення паладію (кДж)

№ реакції	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(25)	-85,29	-74,86	-54,17	-33,81	-14,23	4,31
(26)	304,78	293,8	273,22	253,37	234,22	215,69
(27)	-414,58	-389,55	-340,61	-292,47	-245,52	-199,97
(28)	-24,51	-20,81	-13,22	-5,29	2,93	11,41
(29)	143,31	149,07	159,93	169,83	178,54	185,92
(30)	533,37	517,81	487,31	457,01	426,99	397,31
(31)	-185,98	-165,61	-126,51	-88,83	-52,75	-18,36
(32)	204,08	203,12	200,87	198,35	195,70	193,02

Значення ΔG_T^0 можливих реакцій окиснення родію (кДж)

№ реакції	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(33)	-77,31	-71,40	-60,40	-50,01	-40,14	-30,73
(34)	-1098,55	-1061,43	-989,93	-919,98	-851,45	-784,24
(35)	151,28	152,53	155,02	157,51	160,01	162,50
(36)	-869,96	-837,50	-775,83	-716,34	-658,68	-602,63
(37)	-60,81	-49,81	-28,93	-8,89	10,37	28,87
(38)	839,74	814,66	767,45	722,53	679,63	638,57
(39)	167,79	174,12	185,16	194,75	203,14	210,48
(40)	1068,33	1038,60	981,55	926,17	872,40	820,19
(41)	-138,54	-128,64	-108,76	-88,54	-68,16	-47,72
(42)	-1039,09	-993,12	-905,14	-819,96	-737,42	-657,42
(43)	90,05	95,29	105,33	115,10	124,61	133,90
(44)	-810,49	-769,18	-691,05	-616,32	-544,65	-475,81

Термодинаміка реакцій утворення сполук родію. На сьогоднішній день одним з найбільш ефективних і поширених каталізаторів процесу неповного окислення аміаку є, каталізатор на основі сплаву № 5, до складу якого, крім платини і паладію, входить родій, який необхідний для підвищення жароміцності каталізаторної сітки і який втрачається в результаті протікання каталітичного процесу. Тому, для вивчення процесів сорбції сполук родію і з'ясування хімізму їх освіти, була розглянута термодинаміка можливих реакцій взаємодії металевго родію з газовим середовищем при температурах синтезу (1173-1273°K). Нижче наведені найбільш ймовірні реакції за участю кисню (реакції 33 і 34) і парів води (реакції 35 і 36). Як і в разі реакцій освіти летючих сполук платини і паладію, пари води реагують тільки з газоподібними сполуками родію (реакція 36), у той час як кисень легко взаємодіє з сполуками родію з утворенням різних оксидів (реакції 37, 38, 41, 42) (табл. 4):



Проаналізувавши результати термодинамічної розрахунку (табл. 4), можна зробити висновок, що найбільш термодинамічно стійкими

є оксиди Rh_2O (реакція 34) і Rh_2O_3 (реакція 41). Утворення двовалентного оксиду родію термодинамічно можливо лише до 890°K. З огляду на умови проведення синтезу неповного окислення аміаку і результати термодинамічної розрахунку, найімовірніше припустити, що металевий родій окислюється до Rh_2O_3 і саме це з'єднання (крім металевго родію) потім взаємодіє з компонентами адсорбенту.

Висновки та пропозиції. Таким чином, утворення газоподібних оксидів в результаті їх випаровування термодинамічно малоімовірно і можливо тільки з платини знаходиться в газоподібному стані. Саме ж існування оксидів платини в інтервалі температур експлуатації платинового каталізатора неповного окислення аміаку (1200-1300°K) з точки зору термодинаміки малоімовірно. У результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що оксид паладію термодинамічно стійкіше оксидів платини, утворення оксидів відбувається, в основному, за рахунок кисню і, як наслідок, втрати паладію, швидше за все, відбуваються не тільки у вигляді механічних частинок і парів, а й у вигляді оксидів. Проаналізувавши результати термодинамічного розрахунку, можна зробити висновок, що найбільш термодинамічно стійкими є оксиди Rh_2O і Rh_2O_3 . Утворення двовалентного оксиду родію термодинамічно можливо лише до 890°K. З огляду на умови проведення синтезу неповного окислення аміаку і результати термодинамічної розрахунку, найімовірніше припустити, що металевий родій окислюється до Rh_2O_3 і саме це з'єднання (крім металевго родію) потім взаємодіє з компонентами адсорбенту.

Отримані результати термодинамічних досліджень в подальшому дозволять створити адсорбенти для уловлювання частинок платиноїдних металів в технології HNO_3 .

Список літератури:

1. Sicora H., Kubiski J., Blasiak E. Powstanie PtO_2 zrodlem start platyny przy proctykacji kwasy azotowego // Przem. Chem. – 1969. – P. 257.
2. Janiezek W. Попытка теоретического расчета химических потерь платины в процессе каталитического окисления аммиака // Przem. Chem. – 1970. – № 12. – С. 747-749.
3. Gabe R.W., Pignet T.R., Schmidt L.D. Catalytic erosion of platinum during oxidation of ammonia // Journal of Catalysis. – 1974. – № 4. – P. 32.
4. Phillips W.L. Oxidation of the Platinum // Trans. Of ASN. – 1968. – Vol. 57. – P. 33.

5. Barnard C.F.J., Weston W. The chemistry of the platinum metals // *Platinum Metals Rev.* – 1999. – № 4. – P. 158-165.
6. Green M.L., Griffith W.P. Chemistry of platinum metals // *Platinum Metals Rev.* – 1998. – № 4. – P. 168-173.
7. Reuckert M.D., Bonzel H.P. Characterization of oxidized platinum surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy // *Surfaces sciences.* – 1984. – Vol. 145. – P. 102-118.
8. Rubel M., Pronicka M. Oxidgen interection with Pt – Pd – Rh catalytic alloys // *Journal of materials science.* – 1986. – № 21. – P. 45-56.
9. Yuantano N., Zheugfer V. Унос платины с катализаторного шлама. Сетки (катализатора) в производстве азотной кислоты. Важная роль палладиевого компонента в «захвате» металла в ходе окисления аммиака // *Platinum Metals Rev.* – 1999. – № 2. – P. 62-69.
10. Новак Е.И. Прогнозирование потерь платины при окислении аммиака // *Chemical Eng. Science.* – 1969. – № 24. – P. 423-426.
11. Лавренко А.А. Уменьшение потерь платиноидного катализатора: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Харьков, 1985. – 110 с.
12. Кутовая О.В. Поглотительные массы для улавливания платиноидов при окислении аммиака: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1993. – 110 с.
13. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
14. Тимофеев Н.И., Гущин Г.Д., Ермаков А.В. Расширение использования палладия в каталитических процессах окисления аммиака при производстве азотной кислоты // *Драгоценные металлы. Драгоценные камни.* – 2002. – № 12. – С. 52-55.
15. Киреев В.А. Метода практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.

**Гринь Г.И., Хильченко Г.С., Трофименко Д.А.,
Дейнека Д.Н., Авина С.И.**

Харьковский национальный университет
«Харьковский политехнический институт»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Аннотация

Проанализировали термодинамические реакции образования оксидных соединений платины, родия и палладия. Установлено, что существование газообразных оксидов платины в интервале температур 1200-1300°K с точки зрения термодинамики маловероятны. Наиболее термодинамически устойчивыми в этих условиях являются оксиды Rh₂O и Rh₂O₃. Существование оксида палладия (II) в конденсированном состоянии термодинамически возможно только до температуры 1150°K. Предложены пути дальнейшего исследования уменьшения потерь при окислении NH₃.

Ключевые слова: палладий, родий, платина, термодинамика, катализатор.

**Gryn G.I., Khylychenko H.S., Trofymenko D.O.,
Deineka D.N., Avina S.I.**

Kharkiv national University "Kharkiv Polytechnic Institute"

THERMODYNAMIC RESEARCHES OF FORMATION OF METAL OXIDES OF PLATINUM GROUP

Summary

Thermodynamic reactions of formation of oxide compounds of platinum, rhodium and palladium were analyzed. It was found that the existence of gaseous platinum oxides in the temperature range 1200-1300°K is unlikely from the point of view of thermodynamics. The most thermodynamically stable under these conditions are the oxides Rh₂O and Rh₂O₃. The existence of palladium (II) oxide in the condensed state is thermodynamically possible only up to a temperature of 1150°K. Proposed ways to further study the reduction of losses in the oxidation of NH₃.

Keywords: palladium, rhodium, platinum, thermodynamics, catalyst.