

УДК 542.97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ГРЯЗНОВ, А. П. МИЩЕНКО, В. П. ПОЛЯКОВА, Н. Р. РОШАН,
член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, В. С. СМЕРНОВ, Е. В. ХРАПОВА,
В. И. ШИМУЛИС

СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЙ — РУТЕНИЙ КАК МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Мембранные катализаторы, избирательно проницаемые для одного из реагентов, открывают новые возможности управления химическими реакциями ⁽¹⁾. Доказана ⁽²⁾ возможность взаимного ускорения реакций с выделением и поглощением водорода при их одновременном осуществлении на разных сторонах мембранного катализатора, пропускающего только водород. В качестве проницаемых для водорода мембранных катализаторов использовались сплавы на основе палладия. Исследование ⁽³⁾ влияния природы и количества второго компонента бинарных палладиевых сплавов на их каталитическую активность в отношении дегидрогенизации циклогексана показало, что некоторые сплавы палладия с платиной и никелем более активны, чем чистый палладий. Еще более высокая каталитическая активность в отношении этой реакции была найдена ⁽⁴⁾ для некоторых сплавов палладий — рутений. Однако зависимость каталитической активности и проницаемости для водорода сплавов палладий — рутений от состава изучена недостаточно. В ⁽⁵⁾ приведены данные только о проницаемости водорода через сплав с 4,5% рутения, который был предложен для очистки водорода диффузией. Сведений о механических свойствах сплавов палладий — рутений при температурах их использования как мембранных катализаторов (300—500°) в литературе не найдено. Между тем механическая прочность важна при изготовлении и эксплуатации тонкостенных элементов реакторов с мембранными катализаторами.

Данная работа посвящена изучению зависимости каталитической активности, проницаемости для водорода и механических свойств сплавов палладий — рутений от их состава в области существования твердых растворов ⁽⁶⁾ (до 10 масс.% рутения) для нахождения сплавов с оптимальным сочетанием этих характеристик, которые определяют пригодность сплавов в качестве мембранных катализаторов.

Сплавы готовились из порошков палладия (99,8%) и рутения (99,9%), которые тщательно перемешивались, спрессовывались и спекались. Плавку вели в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при давлении 450 мм рт.ст. после откачки камеры до остаточного давления $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Для повышения однородности образцов применяли неоднократный переплав. Состав полученных сплавов по данным химического анализа приведен ниже.

Ru, масс. %	1,08	1,89	4,39	5,96	6,66	8,36	9,21
E, ккал/г-атом	3,7	4,4	4,9	5,6	5,6	4,8	5,4
$J_0 \cdot 10^6$, г-атом/см ² ·сек	0,74	1,36	2,24	2,52	2,52	1,46	1,50

Содержание вольфрама в сплавах не превышало 0,1%. Перед прокатом сплавы деформировали приблизительно на 30%, отжигали в вакууме при 1000° и затем катали в холодную до толщины 0,1 мм.

Для определения равномерности распределения рутения между поверхностью и объемом фольги образец с 5,96% рутения был подвергнут локальному рентгеноспектральному анализу. Колебания содержания рутения

не превышали пределов ошибки анализа (0,5%). По мере увеличения содержания рутения наблюдается рост дендритной структуры в литых сплавах. После 30% деформации и закалки от температуры 1000° в вакуумной печи ТВВ-5 сформировалась равномерная полиэдрическая микроструктура.

С целью избежать возможного влияния на проницаемость неоднородностей, возникших при прокатке фольг, измерения проницаемости водорода производились на нескольких образцах, вырезанных из полоски фольги по методу случайных чисел. Проницаемость водорода измерялась с помощью методики (7) в интервале температур 200—550° после предварительного прогрева в течение часа в атмосфере водорода при температуре

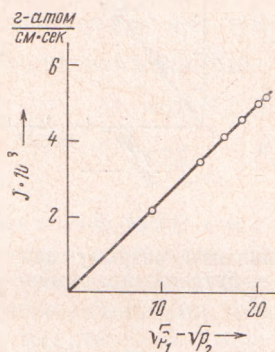


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость проницаемости водорода через сплав палладия с 5,96% рутения при температуре 466°С от разности квадратных корней из давлений водорода до и после мембраны

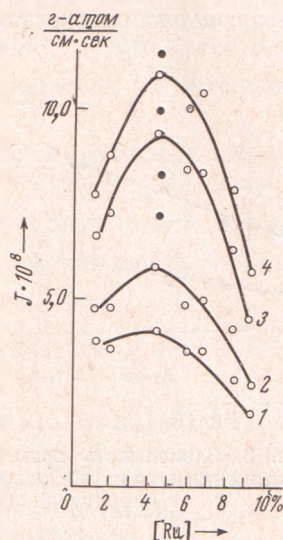


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость проницаемости водорода при градиенте давления в 1 атм. и температурах 350, 400, 500, 550°С (кривые 1—4 соответственно) через сплавы палладий — рутений от их состава. Черные точки — данные работы (3)

650° с целью устранить влияние K -состояния сплава (8). Образцы фольги толщиной 0,1 мм зажимались болтами между двумя секциями цилиндрической стальной ячейки с медными кольцевыми прокладками. Диаметр рабочей поверхности фольги составлял 3 и 12 мм и измерялся с точностью до 0,01 мм. С одной стороны фольги пропускали водород, очищенный диффузией через стенки трубки из сплава палладия с 20% серебра, с другой стороны — особо чистый аргон, поступающий со скоростью 30 мл/мин на катарометр, предварительно откалиброванный по водороду. Диффузионная ячейка имела сверления для термопары и нагревалась печью, температура которой регулировалась компенсационным методом. Количество водорода, проходящего через фольгу в единицу времени, определялось по сигналу катарометра, записываемому двухкоординатным самописцем ПДС-21м в координатах: сигнал катарометра (мв) — температура диффузионной ячейки (мв). При каждой температуре проницаемость измерялась 4 раза и бралось среднее арифметическое.

В связи с тем, что проницаемость водорода через сплавы палладий — рутений выше, чем через чистый палладий, методика (7) была дополнена

учетом содержания водорода в газе-носителе после мембраны. На рис. 1 приведены данные о проницаемости водорода через сплав палладия с 5,96% рутения как функции от $(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})$ — разности квадратных корней из парциальных давлений водорода перед мембраной (p_1) и после мембраны (p_2). При увеличении p_1 от 196 до 798 мм рт.ст. наблюдается линейная зависимость в указанных координатах при температуре мембраны 466°. Зависимость проницаемости водорода при $\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2} = 1$ атм^{1/2} через все изученные сплавы описывается уравнением $J = J_0 e^{-E/RT}$, константы которого для различных сплавов приведены ранее. Из приведенных данных следует, что энергия активации проницаемости водорода возрастает по мере увеличения содержания рутения в сплаве до 5,96%, а при больших содержаниях рутения меняется незначительно. Величина

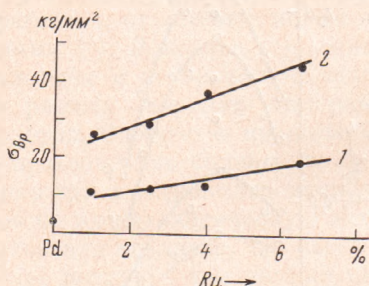


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость временного сопротивления разрыву при растяжении в вакууме сплавов палладий — рутений при температурах 900 (1) и 500° С (2)

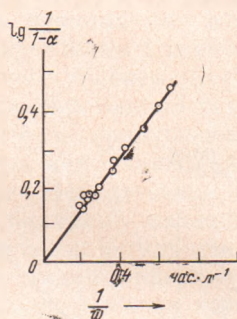


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\ln \frac{1}{1-\alpha}$ от $\frac{1}{w}$ для сплава палладия с 8,36% рутения при 450°

J_0 проходит через максимум при содержании рутения в сплаве ~6%. Приведенная на рис. 2 зависимость проницаемости при $\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2} = 1$ от состава сплава при температурах от 350 до 550° показывает, что максимальной проницаемостью обладают сплавы, содержащие от 4 до 7 масс.% рутения. Дальнейшее обогащение сплава рутением приводит к быстрому падению проницаемости сплава. Данные (5) о проницаемости водорода через сплав палладия с 4,5% рутения, показанные на рис. 2 черными точками, согласуются с полученными в настоящей работе при 550 и 500°, а при более низких температурах наблюдаются большие расхождения, хотя энергии активации проницаемости водорода совпадают.

Легирование палладия рутением не только увеличивает проницаемость водорода, но и значительно упрочняет сплавы. Например, предел прочности при растяжении возрастает от 18,8 кг/мм² для палладия до 46 кг/мм² для сплава палладия с 9,21 вес.% рутения. Длительная прочность сплава палладия с 6,5% рутения, измеренная при температуре 550° в течение 1000 час., составила 11 кг/мм², тогда как для чистого палладия она равна 2,4 кг/мм². Зависимость временного сопротивления разрушению при растяжении в вакууме деформированных сплавов палладия с рутением для температур 500 и 900° приведена на рис. 3 в зависимости от состава сплава. Видно, что увеличение содержания рутения в сплаве существенно повышает его прочность по сравнению с палладием.

Испытания сплавов палладия с рутением на каталитическую активность проводились в отношении дегидрогенизации циклогексана в импульсном хроматографическом режиме. В качестве катализаторов

использовались фольги толщиной 0,1 мм из сплавов палладия, содержащих 4,39; 5,96; 6,66; 8,36 и 9,21 масс.% рутения. Геометрическая поверхность каждого образца фольги составляла 60 см². Очистка фольги и методика каталитических опытов были аналогичны описанным ранее (³). Хроматографически чистый циклогексан вводился через пробку реактора в количестве 1 мл. Газом-носителем служил аргон марки ч., который дополнительно очищался. Скорость потока аргона во всех опытах была 15 мл/мин. При использовании пламенно-ионизационного детектора в продуктах превращения циклогексана найден только бензол.

Как и на исследованных ранее (³) бинарных сплавах палладия, дегидрогенизация циклогексана на сплавах палладий — рутений имеет первый или близкий к первому порядок по исходному веществу, на что указывает применимость уравнения Бассетта и Хэбгуда (⁹). Как видно из рис. 4, зависимость $\ln \frac{1}{1-\alpha}$, где α — степень превращения, от обратной скорости газа-носителя $1/w$ является линейной.

Для сравнения каталитической активности различных сплавов использовались пропорциональные константе скорости реакции значения $\ln \frac{1}{1-\alpha}$, полученные при температуре 350°. Зависимость каталитической активности сплавов палладий — рутений от содержания рутения:

Ru, масс.%	4,49	5,96	6,66	8,36	9,21
$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	0,34	1,16	0,74	1,55	0,94

Эти данные показывают, что с увеличением содержания рутения до 8,36% каталитическая активность сплавов в отношении дегидрогенизации циклогексана увеличивается. Сплавы с 7,50 и 9,21% рутения оказались несколько менее активными, чем сплав, содержащий 8,36%. Таким образом, в качестве катализаторов могут быть рекомендованы сплавы, содержащие от 6 до 9% рутения.

Оптимальным сочетанием каталитической активности, проницаемости для водорода и механической прочности обладают, как видно из изложенного, сплавы палладий — рутений, содержащие от 6 до 9% рутения.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1973

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Грязнов, ДАН, 189, 794 (1969). ² В. М. Грязнов, В. С. Смирнов и др., ДАН, 190, 144 (1970). ³ В. М. Грязнов, В. П. Полякова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2520. ⁴ В. М. Грязнов, В. П. Полякова и др., Авт. свид. № 236461. ⁵ I. C. E' Sohn, U. S. Pat. № 3 238 700. ⁶ Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, М. А. Тылкина, Сплавы палладия, «Наука», 1967, стр. 120. ⁷ А. П. Мищенко, В. М. Грязнов, ЖФХ, 45, 953 (1971). ⁸ Г. Е. Каган, В. А. Гольцов, В. Ю. Акс, Укр. физ. журн., 14, 1750 (1969). ⁹ D. W. Basset, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).