

KATALYZÁTORY PRE VINYLCHLORID (III) PODMIENKY TVORBY VEDĽAJŠÍCH REAKČNÝCH PRODUKTOV

J. JANDA, A. VANKO

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

V predchádzajúcej práci [1] sme uviedli, že pri syntéze vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka vznikajú ako vedľajšie produkty okrem termodynamicky favorizovaného 1,1-dichlóretánu ešte predovšetkým acetaldehyd, *sym*-dichlóretylény, niečo 1,1,2-trichlóretánu, nepatrné množstvo iných chlórovaných uhľovodíkov a nepatrné množstvo acetylénových polymérov. V reakčnom produkte získanom za podmienok uvedených v citovanej práci bol z vedľajších produktov nájdený vo veľkej prevahe 1,1-dichlóretán a celkové množstvo vedľajších produktov bolo 0,5—3,0 % z váhy vinylchloridu.

Donedávna sa vo všeobecnosti predpokladalo, že vyššie vrúce podiely tvorí buď výlučne 1,1-dichlóretán (b. v. 57,3 °C), alebo zmes, v ktorej je tento prítomný v úplnej prevahe. Určité prekvapenie vzbudila preto práca japonských chemikov E. Wadu a M. Akiho [2] z r. 1953, ktorí uviedli, že hlavnou zložkou s bodom varu vyšším ako 48 °C nie je dichlóretán, ale *trans*-dichlóretylén (b. v. 48,3 °C).

Problém tvorby vedľajších reakčných produktov si zaslúži pozornosť nielen z toho dôvodu, že s ním súvisia nižšie výťažky požadovaného produktu, ale najmä preto, že prítomnosť vedľajších produktov v monomérom vinylchloride znižuje jeho polymerizačnú aktivitu. I keď sa tieto produkty v praxi z monomérom vinylchloridu oddeľujú, nie je vylúčené, že pri nedostatočnej účinnosti čistiacich metód prechádzajú v určitej miere do finálneho produktu.

Ťažkosti spojené s polymerizáciou vinylchloridu, ako aj doteraz všeobecne nejasnené názory o zložení vyššie vrúcej zmesi a vzájomnom pomere v nej prítomných zložiek viedli nás k tomu, aby sme sa v rámci nášho štúdia vinylchloridových katalyzátorov venovali tomuto problému dôkladnejšie. Úspech úkolu predovšetkým závisel od vypracovania vhodnej analytickej metódy pre stanovenie jednotlivých zlúčenín tvoriacich reakčnú zmes. Túto podmienku sa nám podarilo splniť osvojením si zásad elučnej chromatografie plyn-kvapalina.

Experimentálna časť

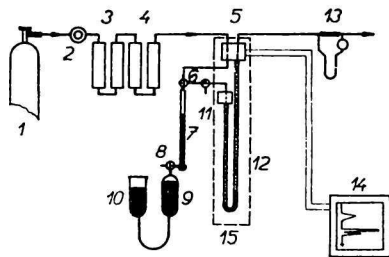
Aparatúra

Pokusy sme robili v zariadení, ktoré je opísané v našej predchádzajúcej práci [1]. Potrebné množstvo elementárneho chlóru v použitom chlorovodíku sme nastavovali odpovedajúcim množstvom chlóru v kyseline soľnej plnenej do chlorovodíkového vyvíjača. Katalyzátor, prípadne samo aktívne uhlie sme vkladali do sklenej reakčnej rúrky temperovanej olejovým kúpeľom na 150 °C. Reakčná rúrka mala vnútorný priemer 30 mm a dĺžku 50 cm; plnená bola 200 ml katalyzátora.

Reakčnú plynnú zmes sme najprv pri -70°C vykondenzovali a potom sme z nej pri $15-18^{\circ}\text{C}$ v malej rektifikačnej kolónke vyvarili nadbytočný vinylchlorid a rozpustený acetylén s chlorovodíkom.

Analytika

Jednotlivé zložky v takto upravenom vyššie vrúcom zvyšku sme stanovili metódou elučnej chromatografie plyn-kvapalina. Schéma zariadenia je na obr. 1.



Obr. 1. Schéma aparatury pre chromatografiu plyn-kvapalina.

1. tlaková flaša N_2 , 2. ihlový ventil s manometrom, 3. adsorbéry s aktívnym uhlím, 4. sušiče plnené silikagélom, 5. katarometer, 6. trojcestné kohúty, 7. plynová byreta, 8. trojcestný kohút, 9. zásobník skúšaného plynu, 10. vyrovnávací nádobka, 11. injekčné zariadenie, 12. rozdeľovacia kolóna, 13. prietokomer, 14. zapisovací milivoltmeter, 15. temperovacie zariadenie.

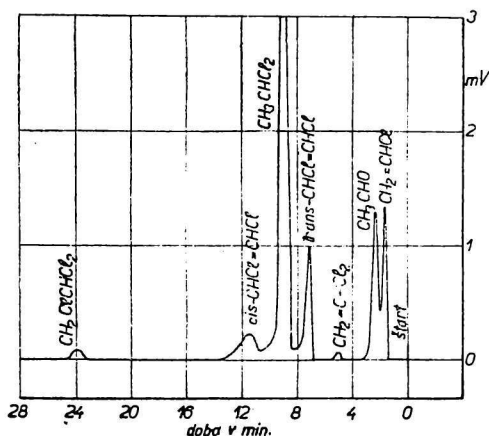
Ako nosný plyn sme použili dusík (1), ktorého konštantný prietok sme nastavili pomocou membránového ventilu (2). Dusík po zbavení olejovej hmly na aktívnom uhlí (3) a vysušení pomocou silikagélu (4) prechádzal najprv cez porovnávaciu časť katarometra (5) a potom vstupoval do chromatografickej kolónky (12). Vhodnou manipuláciou s trojcestnými sklenenými ventilmi (6) vradovali sme do cesty nosného plynu buď plynné vzorky odmerané plynovou mikrobyretou (7) a dózované zo zásobníka (9, 10), alebo kvapalnú vzorku injektovanú zo zatavenej banky elektromagnetickým zariadením (11). Dózovanie spočívalo v rozbití sklenej banky s odváženou vzorkou nárazom ihly pripevnenej na jadro elektromagnetu. Injektor spolu s chromatografickou kolónkou a katarometrom sme temperovali na 60°C pomocou Wobserovho univerzálneho termostatu. Rozdiely v tepelnej vodivosti postupne eluovaných zložiek, indikované katarometrom, registroval zapisovací kompenzačný potenciometer typu EPP-09.

Chromatografickú kolónu (vnútorný priemer 5 mm, dĺžka 2 m) sme plnili kremelinou Světlofilter o zrnitosti 0,3—0,4 mm, impregnovanou 20 váhovými percentami metylfenylsilikonového oleja (MFSO). Použil sa mosadzný difúzný typ katarometra so štyrmi platinovými odpormi v tvare jemných špirál. Odpor jednej dĺžky studeného vlákna bol 15 ohmov.

Zloženie vyššie vrúcich podielov pri syntéze na ortuťnatom katalyzátore

Vo vyššie vrúcej zmesi získanej na ortuťnatom katalyzátore sme okrem vinylchloridu stanovili ešte acetaldehyd, 1,1-dichlóretán, *trans*-dichlóretylén a *cis*-dichlóretylén, ako aj malé množstvo vinylidénchloridu a 1,1,2-trichlóretánu (pozri obr. 2, resp. tab. 1). 1,2-Dichlóretán nie je vo frakcii vôbec prítomný. I keď sme iné chlórované uhľovodíky, ako je 1,1,2,2-tetrachlóretán, prípadne acetylénové polyméry, predovšetkým monovinylacetylén a divinylacetylén, v zmesi nedokázali, ich prítomnosť v stopových množstvách

nie je vylúčená. Neprítomnosť acetaldehydu vo frakcii vyššie vrúcich podielov z prevádzky (tab. 1) je odôvodnená tým, že surový vinylchlorid sa pred kondenzáciou vypiera v alkalických práčkach.



Obr. 2. Chromatografické spektrum vyššie vrúcich podielov získaných na katalyzátore HgCl_2 — aktívne uhlie. Chlorovodík obsahoval 0,05—0,08 % voľného chlóru.

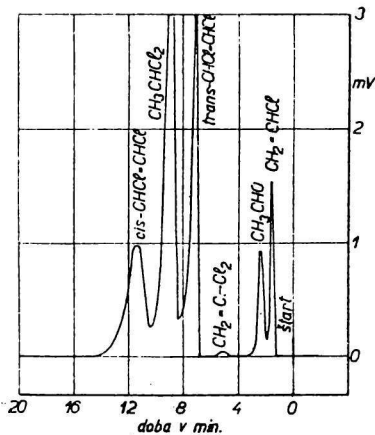
Tabuľka 1

Zloženie kvapalného kondenzátu o bode varu vyššom ako 20 °C
(Vinylchlorid sa pri výpočte nebral do úvahy)

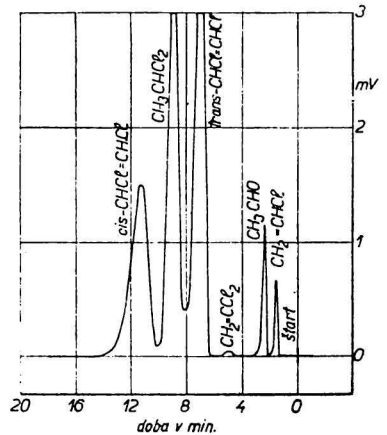
Katalyzátor	Obsah voľného chlóru v HCl, obj. %	Zloženie vyššie vrúcej zmesi, váh. %					
		CH_3CHO	VDC	<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	CH_3CHCl_2	<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$
$\text{HgCl}_2/\text{a. u.}$	0,05—0,08	3,0—5,5	0,10	5,0—10,0	71,0—85,0	0,5—1,5	0,3—0,8
$\text{HgCl}_2/\text{a. u.}$	0,15—0,30	2,0—4,5	0,08	36,0—38,5	53,0—55,0	3,5—5,0	—
$\text{HgCl}_2/\text{a. u.}$	0,4—0,8	2,5—4,5	0,08	55,0—57,5	34,0—37,0	4,5—7,5	—
$\text{ZnCl}_2/\text{a. u.}$	0,05—0,08	1,0—2,5	—	3,0—6,4	88,2—95,1	—	—
$\text{FeCl}_3/\text{a. u.}$	0,05—0,08	1,5—2,5	—	4,5—7,0	87,6—93,5	—	—
aktívne uhlie	0,05—0,08	2,8—4,8	—	10,1—14,5	75,0—83,5	—	1,0—1,6
HgCl_2 — H_3PO_4 / /a. u. (z prevádzky 5/1956)	0,1—0,5	—	0,15	30,0—33,2	53,0—56,0	5,0—6,0	1,0—2,5

Pokusy sa vykonali pri 150—180 °C so zmesou HCl + C_2H_2 obsahujúcou 10 % nadbytok chlorovodíka. Acetylén obsahoval 3—5 mg H_2O /liter plynu. Použilo sa aktívne uhlie Bensorbon S.

Na obr. 3—4 je zachytené chromatografické spektrum vyššie vrúcej zmesi získanej za použitia chlorovodíka s vyšším obsahom voľného chlóru, ktoré potvrdzuje, že s rastúcim obsahom voľného chlóru stúpa predovšetkým množstvo dichlóretylénov.



Obr. 3.



Obr. 4.

Obr. 3. Spektrum vyššie vrúcich podielov na katalyzátore HgCl_2 — aktívne uhlie pri obsahu 0,15—0,30 % voľného chlóru v HCl .

Obr. 4. Zloženie vyššie vrúcich podielov na katalyzátore HgCl_2 — aktívne uhlie pri obsahu elementárneho chlóru v chlorovodíku 0,4 — 0,8 %.

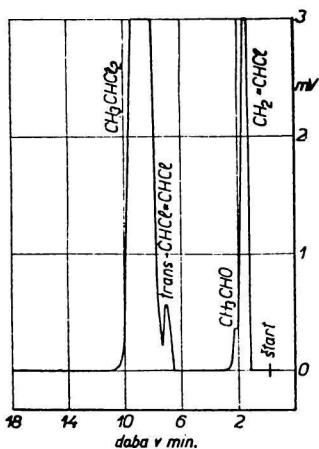
Zloženie vyššie vrúcej zmesi pri syntéze na zinočnatom a železitom katalyzátore

Pomer jednotlivých zložiek vo vyššie vrúcej zmesi získanej na katalyzátoroch z aktívneho uhlia impregnovaného 20 váhovými percentami ZnCl_2 , resp. FeCl_3 je vo forme chromatografických spektier zachytený na obr. 5 a 6. Tieto výsledky súčasne spresňujú závery predchádzajúcej práce [1] o vplyve železa a zinku prítomných v aktívnom uhlí na zvýšenie tvorby vyššie vrúcich podielov. Tieto kovy, ako vidieť, katalyzujú predovšetkým adiétu reakciu chlorovodíka na vinylchlorid za tvorby 1,1-dichlóretánu.

Vplyv aktívneho uhlia na zloženie vyššie vrúcich podielov

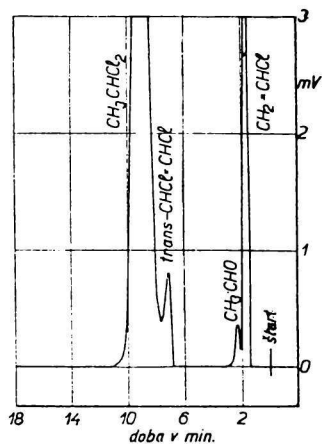
Kvalitatívne zloženie reakčnej zmesi zo samého aktívneho uhlia (pozri obr. 7) odpovedá zloženiu zmesi získanej na aktívnom uhlí impregnovanom chloridom zinočnatým alebo železitým a na rozdiel od zloženia vyššie vrúcich podielov z ortuťnatých katalyzátorov reakčná zmes neobsahuje vinylidénchlorid a *cis*-dichlóretylén. Z rozdielu vyplýva, že na tvorbe týchto zlúčenín sa zúčastňuje ortuťnatá soľ.

Za účelom bližšieho posúdenia faktorov ovplyvňujúcich tvorbu vinylidénchloridu a *cis*-dichlóretylénu analyzovali sme kondenzát zachytený v tých prípadoch, keď cez sublimátový katalyzátor sme prevádzali vlhký acetylén bez chlorovodíka. Ukázalo sa, ako vidieť na obr. 8, že za takýchto podmienok získaný kvapalný produkt obsahuje len vinylchlorid, acetaldehyd a vinylidénchlorid a katalytická soľ sa redukuje na chlorid



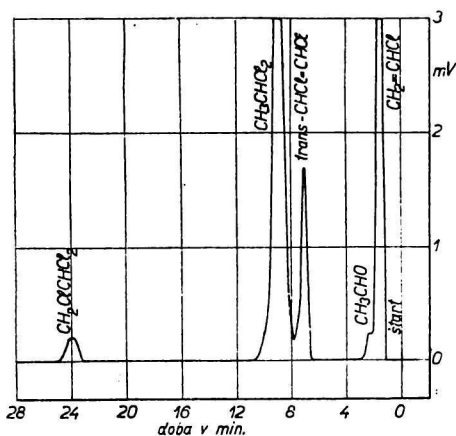
Obr. 5.

Obr. 5. Zloženie vyššie vrúcej zmesi z katalyzátora pripraveného impregnáciou aktívneho uhlia 20 váh. % ZnCl_2 . Použitý chlorovodík obsahoval priemerne 0,6 % elementárneho chlóru.

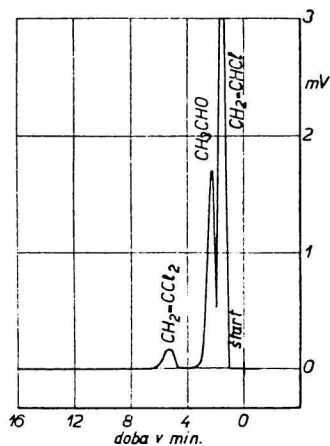


Obr. 6.

Obr. 6. Zloženie vyššie vrúciach podielov z katalyzátora 20 váh. % FeCl_3 na aktívnom uhlí (0,06 % voľného chlóru v chlorovodíku).



Obr. 7.



Obr. 8.

Obr. 7. Chromatografické spektrum vyššie vrúcej zmesi z aktívneho uhlia Bensorbon S. Reakčná teplota 180–200 °C, obsah chlóru v HCl 0,06 %.

Obr. 8. Chromatografické spektrum kvapalného kondenzátu získaného pri prevádzaní vlhkého acetylénu cez sublimátový katalyzátor pri 150–170 °C. Obsah vody v acetylénovom plyne bol 25–30 mg/liter plynu.

ortutný až kovový ortuť. Aktívny povrch katalyzátora sa zároveň pokrýva pórovitou uhlíkatou látkou, takže aktivita katalyzátora i pre túto deštruktívnu reakciu sa postupne znižuje.

Diskusia

Z predloženého pokusného materiálu vyplýva, že pri posudzovaní procesu treba špecifický účinok katalyzátora na priebeh jednotlivých reakcií rozdeliť osobitne na účinok aktívneho uhlia a osobitne na účinok ortutnatej soli nanesej na aktívne uhlie.

Aktívne uhlie katalyzuje značnú časť reakcie acetylénu s chlorovodíkom na vinylchlorid* a časť hydratačnej reakcie acetylénu za vzniku acetaldehydu, tvorbu celého množstva 1,1-dichlóretánu, chloráciu acetylénu na *trans*-dichlóretylén a chloráciu vinylchloridu na 1,1,2-trichlóretán. Adičnú reakciu chlorovodíka s vinylchloridom za vzniku 1,1-dichlóretánu urýchľujú predovšetkým zlúčeniny niektorých ťažkých kovov, najmä železa a zinku, ktoré sú prítomné v použitom aktívnom uhlí. Priebeh chloračných reakcií je zrejme podmienený prítomnosťou elementárneho chlóru, ktorý sa do systému v prevádzkovom meradle dostáva ako nečistota chlorovodíka syntetizovaného z vodíka a chlóru, zatiaľ čo voľný chlór v laboratórnom chlorovodíku pochádza z kyseliny soľnej použitej na jeho prípravu.**

V prítomnosti ortutnatej soli nanesej na aktívne uhlie vzniká predovšetkým prevažná časť vinylchloridu a acetaldehydu, celé množstvo vinylidénchloridu a zrejme aj *cis*-dichlóretylén. Zatiaľ čo mechanizmus reakcií prebiehajúcich na aktívnom uhlí je pomerne jednoduchý (všetky reakcie prebiehajú heterogénne na aktívnom povrchu uhlia), účasť ortutnatej soli pri týchto reakciách je niečo zložitejšia. Ortutnatá soľ zaisťuje úspešný priebeh reakcie na vinylchlorid tým, že aktivuje acetylénové molekuly cez prechodné vznikajúci *cis*-chlórmerkurivinylochlorid:

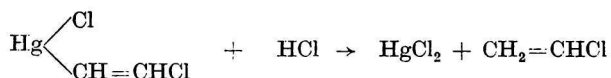


Cis-chlórmerkurivinylochlorid vzniká len reakciou suchého acetylénu so suchým sublimátom a priebeh tejto reakcie je heterogénne autokatalyzovaný [3]. Pri styku *cis*-chlórmerkurivinylochloridu s molekulami chlorovodíka do-

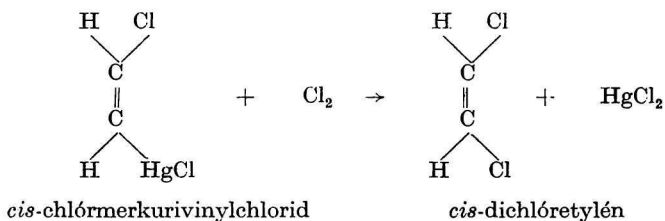
* Pri prepustaní zmesi 36 litrov C_2H_2 a 40 litrov HCl /hod./liter reakčného priestoru cez aktívne uhlie Bensorbon S zahriate na 190°C získava sa na čerstvom uhlí pri jednom prechode asi 40 % konverzia.

** Chlorovodík bez voľného chlóru sa nám však nepodarilo pripraviť ani vtedy, keď sme na jeho prípravu namiesto technickej kyseliny soľnej použili kyselinu soľnú čistoty p. a. (prípustný obsah voľného chlóru je maximálne 0,002 váhového percenta), ba ani vtedy, keď sme chlorovodík pripravili priamym rozkladom chloridu sodného kyselinou sírovou.

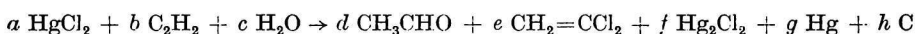
chádza veľmi ľahko — za súčasnej regenerácie chloridu ortuťnatého — k uvoľneniu molekúl vinylchloridu:



Za prístupu voľného chlóru naskytne sa však príležitosť k tvorbe *cis*-dichlóretylénu:



Nové zmeny v takomto systéme spôsobí prítomnosť vlhkosti. V tom prípade vzniká reakciu acetylénu s chloridom ortuťnatým síce malé množstvo *trans*-chlórmerkurivinylochloridu [4], ktorý z analógie pozorovanej pri *cis*-chlórmerkurivinylochloride môže v odpovedajúcej miere prispievať k zvýšenej tvorbe vinylchloridu a *trans*-dichlóretylénu, avšak zásah vody do reakčného systému sa prejaví oveľa dôležitejším spôsobom tým, že v jej prítomnosti vzniká acetaldehyd a vinylidénchlorid, na povrchu katalyzátora sa usadzujú elementárny uhlík a ortuťnatá soľ sa redukuje až na kovovú ortuť. Schematicky pritom ide o reakciu



Keďže priebeh tejto reakcie veľmi úzko súvisí s chemickou inaktiváciou ortuťnatého katalyzátora, venujeme objasneniu reakčného mechanizmu samostatnú prácu [6].

Záverom sa naskytá príležitosť zodpovedať otázku pomerného zastúpenia jednotlivých zložiek tvoriacich vyššie vrúcu frakciu v surovom vinylchloride. Ak vylúčime reakcie, na ktorých sa zúčastňuje voda, ostávajú v reakčnej zmesi ako vyššie vrúce zložky najmä 1,1-dichlóretán a *trans*-dichlóretylén. Prítomnosť prvej z nich logicky vyplýva z termodynamickej rovnováhy [5], len o jej absolútnom množstve rozhoduje chemická povaha aktívneho uhlia použitého ako nosič katalytickej soli. Tvorba *trans*-dichlóretylénu je zasa podmienená predovšetkým obsahom voľného chlóru v chlorovodíkovom plyne prichádzajúcom na reakciu. A preto o tom, ktorá z uvedených dvoch zlúčenín bude v reakčnej zmesi prítomná v prevahe, rozhoduje jednak vhodný výber aktívneho uhlia na prípravu katalyzátora, jednak množstvo voľného chlóru prítomného v použitých surovinách.

Súhrn

Zistilo sa, že vo vinylchloride syntetizovanom pri teplotách nad 150 °C na katalyzátore pripravenom impregnáciou aktívneho uhlia chloridom ortutnatým je z produktov vrúciach vyššie ako 20 °C prítomný predovšetkým 1,1-dichlóretán, *trans*-dichlóretylén a acetaldehyd a v menšej miere *cis*-dichlóretylén, 1,1,2-trichlóretán a vinylidénchlorid. Etyléndichlorid sa nezistil vôbec. Prítomnosť divinylacetylénu a niektorých vyššie chlórovaných uhľovodíkov nie je síce vylúčená, ale ich množstvá v nijakom prípade neprevyšujú stopové koncentrácie.

Tvorbu acetaldehydu a vinylidénchloridu podmieňuje prítomnosť vody v reakčnom systéme, zatiaľ čo vznik vyššie chlórovaných produktov, ako je *trans*-dichlóretylén a *cis*-dichlóretylén a 1,1,2-trichlóretán, je funkciou množstva voľného chlóru v chlorovodíku prichádzajúcom na reakciu.

Reakcia chlorovodíka s vinylchloridom za vzniku 1,1-dichlóretánu, tvorba *trans*-dichlóretylénu a 1,1,2-trichlóretánu, ako aj tvorba časti vinylchloridu a acetaldehydu sú katalyzované samým aktívnym uhlím, zatiaľ čo ostávajúce množstvo vinylchloridu a acetaldehydu, vinylidénchlorid a *cis*-dichlóretylén vznikajú za katalytického účinku ortutnatej soli.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ХЛОРВИНИЛА (III) УСЛОВИЯ ТВОРЕНИЯ ПОСТОРОННИХ РЕАКЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ

Я. ЯНДА, А. ВАНКО

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

В предварительной работе было определено, что в хлорвиниле синтезированном при температурах выше 150 °C на катализаторе приготовленном импрегнацией активного угля хлорной ртутью, из продуктов кипящих выше 20 °C присутен прежде всего 1,1-дихлорэтан, *trans*-дихлорэтилен и уксусный альдегид и в меньшем количестве *cis*-дихлорэтилен, 1,1,2-трихлорэтан и винилиденхлорид. Этилендихлорид не был найден. Присутствие дивинилацетилена и некоторых высших хлорированных углеводородов не исключается, но если они и присутны, то их количества незначительно малые.

Творение уксусного альдегида и винилиденхлорида обуславливает присутствие воды в реакционной системе, но возникновение высших хлорированных продуктов, как *trans*- и *cis*-дихлорэтилен и 1,1,2-трихлорэтан, является функцией количества свободного хлора в хлористом водороде приводящего к реакции.

Реакция хлористого водорода с хлорвинилом за возникновения 1,1-дихлорэтана, творение *trans*-дихлорэтилена и 1,1,2-трихлорэтана и творение хлорвинила и уксусного альдегида катализируется активным углем, пока, что остающее количество хлорвинила и уксусного альдегида, винилиденхлорид и *cis*-дихлорэтилен возникают под катализирующим действием соли ртути.

Поступило в редакцию 11. 7. 1956 г.

KATALYSATOREN FÜR VINYLCHLORID (III) BEDINGUNGEN DER BILDUNG VON NEBENREAKTIONS- PRODUKTEN

J. JANDA, A. VANKO

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird festgestellt, dass in Vinylchlorid, welches bei Temperaturen über 150 °C auf einem durch Imprägnierung von Aktivkohle mit Quecksilber (II)-chlorid präparierten Katalysator synthetisiert wurde, von Produkten, die höher siedend als bei 20 °C, vor allem das 1,1-Dichloräthan, *trans*-Dichloräthylen und Acetaldehyd, und in geringerer Masse das *cis*-Dichloräthylen, 1,1,2-Trichloräthan und Vinylidenchlorid anwesend ist. Äthylendichlorid wurde überhaupt nicht vorgefunden. Die Anwesenheit von Divinylacetylen und einiger höherchlorierter Kohlenwasserstoffe ist zwar nicht ausgeschlossen, aber ihre Mengen überschreiten keinesfalls Spurenkonzentrationen.

Die Bildung von Acetaldehyd und Vinylidenchlorid wird durch die Anwesenheit von Wasser im Reaktionssystem bedingt, während die Entstehung höherchlorierter Produkte, wie *trans*- und *cis*-Dichloräthylen und 1,1,2-Trichloräthan, eine Funktion der Menge freien Chlors im Chlorwasserstoff ist, der in die Reaktion eintritt.

Die Reaktion des Chlorwasserstoffs mit Vinylchlorid unter Entstehung von 1,1-Dichloräthan, die Bildung von *trans*-Dichloräthylen und 1,1,2-Trichloräthan und die Bildung eines Teils von Vinylchlorid und Acetaldehyd wird durch die Aktivkohle selbst katalysiert, während die restliche Menge des Vinylchlorids und Acetaldehyds, Vinylidenchlorids und *cis*-Dichloräthylens unter der katalytischen Wirkung des Quecksilbersalzes entstehen.

In die Redaktion eingelangt den 11. 7. 1956

LITERATÚRA

1. Janda J., Vanko A., Chem. Zvesti 11, 248 (1957). — 2. Wada E., Aki M., J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56, 94 (1953); C. A. 49, 4495 (1955). — 3. Smirnov-Zamkov I. V., Šilov E. A., Dokl. AN SSSR 73, 723 (1950). — 4. Frejdlina P. Ch., Nogina O. V., Izv. AN SSSR, Otd. chim. Nauk 1947, 105. — 5. Janda J., Chem. Zvesti 11, 15 (1957). — 6. Janda J., Katalyzatory pre vinylchlorid IV, Chem. Zvesti (v tlači).

Došlo do redakcie 11. 7. 1956