

KATALYZÁTORY PRE VINYLCHLORID (I)
VÝPOČET ZLOŽITEJ ROVNOVÁHY REAKCIÍ PREBIEHAJÚCICH PRI
SYNTÉZE VINYLCHLORIDU. ŠPECIFIČNOSŤ SUBLIMÁTOVÉHO
KATALYZÁTORA

JÁN JANDA

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Pri syntéze vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka na sublimátovom katalyzátore vzniká vždy určitý podiel zlúčenín, ktoré majú vyšší bod varu, ako je bod varu vinylchloridu. Najväčšiu časť týchto produktov tvorí obvykle 1,1-dichlórétán. Na katalyzátore prebiehajú preto súbežne najmä tieto dve reakcie:



Aby bolo možné posúdiť, ktorá reakcia je katalyzátorom špecificky urýchľovaná, je potrebné poznať rovnovážne zloženie reakčnej zmesi, a to za predpokladu, že obidve reakcie prebiehajú na katalyzátore rovnakou rýchlosťou. Obraz o takýchto podmienkach umožní výpočet rovnovážnych konštánt o bidvoch reakciách a zároveň výpočet zložitej chemickej rovnováhy.

1. Výpočet rovnovážnych konštánt

Výpočtom rovnovážnej konštanty reakcie vzniku vinylchloridu (I) sa ako prví zapodievali Tatevskij a Frost [1] r. 1947. Výpočet urobili v súvislosti so stanovením teoretických podmienok termálnej dekompozície 1,2-dichlórétánu na vinylchlorid a so zistením podmienok tepelnej stability vznikajúceho vinylchloridu. O päť rokov neskôršie rovnovážnu konštantu pre túto reakciu a zároveň pre reakciu (II), pri ktorej vzniká 1,1-dichlórétán, vypočítal Y. Mikawa [2].

Pretože výsledky uvedených dvoch prác sú dosť rozdielne, bolo potrebné urobiť samostatný výpočet týchto hodnôt. Použili sa pri tom najnovšie údaje termodynamických funkcií zložiek zúčastnených na reakcii.

Rovnovážna konštanta pre tvorbu vinylchloridu

Zmena rovnovážnej konštanty K_p s teplotou pre reakciu (I) sa vypočítala [3] podľa rovnice

$$-\mathbf{R} \ln K_p = \frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta E_0^0}{T} + \Delta \left(\frac{G^0 - E_0^0}{T} \right), \quad (1)$$

kde R = plynová konštanta, T = teplota v °K, $\Delta E_0'$ = hypotetická hodnota reakčného tepla pri absolútnej nule (v kcal/mól), $\Delta[(G^0 - E_0^0)/T]$ = rozdiel funkcií voľného termodynamického potenciálu reakčného produktu a východiskových látok (v cal/mól . grad).

T a b u l k a 1

Funkcie $-(G^0 - E_0^0)/T$, entropie a zlučovacie teplá acetylénu, chlorovodíka, vinylchloridu a 1,1-dichlóretánu v ideálnom plynnom skupenstve pri tlaku 1 atm

T °K	C_2H_2	HCl	$CH_2=CHCl$	CH_3CHCl_2
298,16	39,976	37,748	53,59	60,73
300	40,025	37,791	53,64	60,73
350	41,295	38,860	55,16	62,83
400	42,451	39,785	56,54	64,71
450	43,515	40,602	57,83	66,49
500	44,508	41,334	59,05	68,18
550	45,440	41,996	60,21	69,78
600	46,313	42,602	61,32	71,32
700	47,930	43,676	63,41	74,21
800	49,400	44,610	65,35	76,90
900	50,752	45,439	67,18	79,43
1000	52,005	46,184	68,90	81,78
$S^0_{298,16}$	47,997	44,674	63,06	73,37
$\Delta H^0_{298,16}$	54 194	22 063	-9 440	-29 100

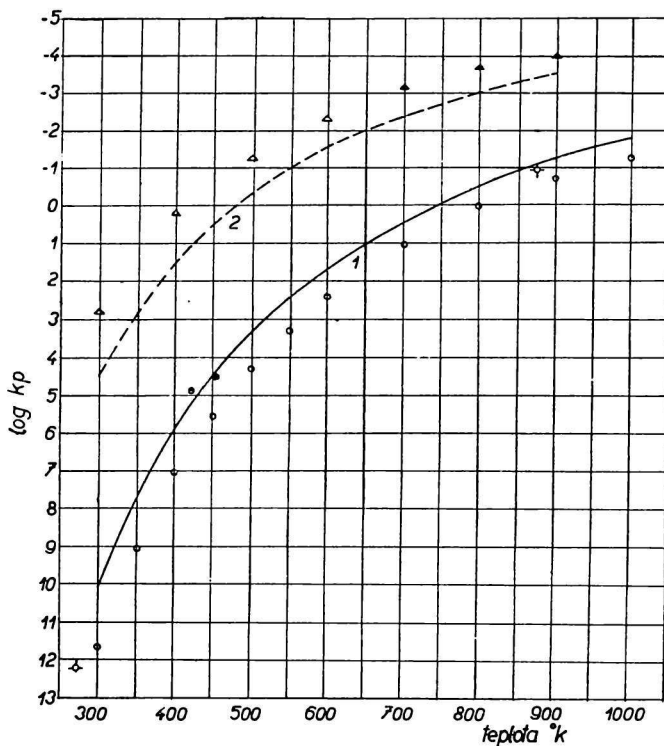
Funkcie $-(G^0 - E)/T_0^0$ pre acetylén sa prevzali od Wagmana a spolupracovníkov [4], pre chlorovodík od Arnolda a Kobeho [5] a pre vinylchlorid od Richardsa [6]. Tieto hodnoty sú spolu s hodnotami entropií S^0 a s hodnotami štandardných zlučovacích tepiel ΔH_0^0 jednotlivých látok uvedené v tab. 1. Hodnota ΔE_0^0 reakcie sa vypočítala zo vzťahu

$$\Delta E_0^0 = \Delta H^0 + T \left[\Delta \left(- \frac{G^0 - E_0^0}{T} \right) - \Delta S^0 \right] \quad (2)$$

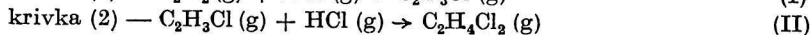
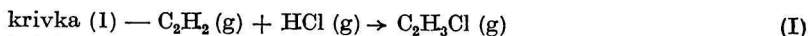
Pre výpočet sa použili hodnoty funkcií S^0 a $-(G^0 - E)/T_0^0$ pri 298,16 °K. Potrebná hodnota reakčného tepla ($\Delta H_{298,2}^0$) sa získala algebraickým súčtom zlučovacích tepiel látok zúčastňujúcich sa reakcie. Zlučovacie teplo vinyl-

chloridu podľa monografie [7] je 9440 cal/mól. Na základe týchto údajov vychádza pre reakčné teplo hodnota $\Delta H^0 = -22\,690$ cal/mól a $\Delta E_0^0 = -21\,058$ cal/mól.

Vypočítané hodnoty teplotnej závislosti $\log K_p$ sú graficky znázornené na obr. 1 a odpovedajúce hodnoty rovnovážnej konštanty K_p sú v príslušnom stĺpci tab. 2. Ako vidieť z obr. 1, naše pokusne stanovené hodnoty $\log K_p$ pre reakciu (I) sú v dobrej zhode s takto vykonaným teoretickým výpočtom.



Obr. 1. Logaritmus rovnovážnych konštant vzniku vinylchloridu a 1,1-dichlóretánu.



- výpočet $\log K_p$ rovnice (I) od Y. Mikawu [2]
- ◊ výpočet $\log K_p$ rovnice (I) od Tatevského a Frosta [1]
- △ výpočet $\log K_p$ rovnice (II) od Y. Mikawu [2]
- experimentálne stanovené ($\log K_p$)_I = 4,92/151 °C; 4,50/180 °C

Rovnovážna konštantka vzniku 1,1-dichlóretánu

Rovnovážna konštantka vzniku 1,1-dichlóretánu (II) sa vypočítala podobným spôsobom. Použité hodnoty termodynamických funkcií jednotlivých zlúčenín

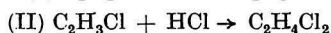
sú uvedené v tab. 1. Funkcie 1,1-dichlóretánu vypočítal zo spektrálnych údajov Y. Mikawa [2].

Pre zlučovacie teplo 1,1-dichlóretánu sme v literatúre zistili dva údaje: $-\Delta H_f^0 = -29,3$ kcal/mól [7] a $-28,9$ kcal/mól [8]. V danom prípade sme použili priemernú hodnotu $\Delta H^0 = -29,1$ kcal/mól, takže pre reakčné teplo vychádzajú tieto hodnoty: $\Delta H_{298,2}^0 = -16\,480$ cal/mól a $\Delta E_0^0 = -15\,360$ cal/mól.

Výsledné hodnoty $\log K_p$ a K_p sú opäť uvedené na obr. 1, prípadne v tab. 2.

T a b u l k a 2

Rovnovážne konštanty K_p pre rovnice:



T °K	(I)	(II)
300	$1,14_3 \cdot 10^{10}$	$3,15_1 \cdot 10^4$
350	$4,86_5 \cdot 10^7$	$5,95_7 \cdot 10^2$
400	$7,75_0 \cdot 10^5$	$3,04_2 \cdot 10^1$
450	$3,03_8 \cdot 10^4$	$3,02_8$
500	$2,27_5 \cdot 10^3$	$4,73_8 \cdot 10^{-1}$
550	$2,60_4 \cdot 10^2$	$1,03_8 \cdot 10^{-1}$
600	$4,36_1 \cdot 10^1$	$2,95_1 \cdot 10^{-2}$
700	$2,64_4$	$4,07_7 \cdot 10^{-3}$
800	$3,06_8 \cdot 10^{-1}$	$9,34_5 \cdot 10^{-4}$
900	$5,93_0 \cdot 10^{-2}$	$2,99_2 \cdot 10^{-4}$
1000	$1,58_8 \cdot 10^{-2}$	$3,00_5 \cdot 10^{-4}$

2. Výpočet zložitej rovnováhy

Ak uvážime počiatkové zloženie reagujúcej zmesi 1 mól C_2H_2 + a mólov HCl, pričom počet mólov acetylénu zreagovaného na vinylchlorid podľa rovnice (I) označíme x a počet mólov vinylchloridu, ktorý zreaguje na dichlóretán podľa rovnice (II), označíme y , zistíme, že za rovnováhy je v reagujúcej sústave prítomné toto množstvo jednotlivých zložiek (v móloch):

$$\text{acetylénu } (n_{\text{C}_2\text{H}_2}) = 1 - x$$

$$\text{chlorovodíka } (n_{\text{HCl}}) = a - x - y$$

$$\text{vinylchloridu } (n_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}) = x - y$$

$$\text{dichlóretánu } (n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}) = y$$

Po dosadení týchto veličín do všeobecnej rovnice chemickej rovnováhy [9], ak celkový tlak sústavy (P) je 1 atm, dostaneme tieto závislosti:

$$(K_p)_{\text{I}} = \frac{(x - y) \cdot (1 + a - x - y)}{(1 - x) \cdot (a - x - y)} \quad (3)$$

$$(K_p)_{\text{II}} = \frac{y \cdot (1 + a - x - y)}{(x - y) \cdot (a - x - y)} \quad (4)$$

Pomocou týchto rovníc boli metódou postupnej voľby vypočítané hodnoty x a y odpovedajúce jednotlivým dvojiciam K_p a na ich základe sa stanovilo zloženie reakčnej zmesi pri rozličných teplotách. Výsledky dosiahnuté pre dva rozdielne počiatkové molárne pomery chlorovodíka k acetylénu ($a = 1,0$ a $1,1$) sú uvedené v tab. 3.

T a b u l k a 3
Zloženie rovnovážnej reakčnej zmesi

T °K	a móly	C_2H_2 móly	HCl móly	$CH_2=CHCl$ móly	CH_3CHCl_2 móly
350	1,0	0,0031 ₇	0,0000 ₁	0,9936 ₇	0,0031 ₆
	1,1	0,0000 ₆	0,0003 ₃	0,9002 ₁	0,0997 ₃
400	1,0	0,0047	0,0002 ₉₅	0,9908 ₉₅	0,0044 ₀₅
450	1,0	0,0090	0,0036 ₈	0,9856 ₈	0,0053 ₂
	1,1	0,0009	0,0373	0,9355	0,0636
500	1,0	0,0239	0,0181	0,9703	0,0058
550	1,0	0,0633	0,0602 ₄	0,9338 ₂	0,0029 ₇
	1,1	0,0329 ₂	0,0616 ₃	0,9616 ₃	0,0054 ₃

3. Špecifický účinok katalyzátora

Pri katalyzátoroch, ktoré sa používajú pri výrobe vinylchloridu, možno oprávnenne predpokladať, že neurýchľujú obidve reakcie rovnakou mierou. Čím viac urýchľuje niektorý katalyzátor jednu z možných reakcií, čím je pomer teoretickej a praktickej konverzie priaznivejší pre požadovanú reakciu a nepriaznivejší pre vedľajšie reakcie, tým je katalyzátor selektívnejší. Požadovanou reakciou v danom prípade je adícia 1 mólu HCl na 1 mól C_2H_2 za tvorby vinylchloridu a vznik dichlórétánu je nežiadúci.

Množstvo vznikajúceho dichlórétánu, ako vidieť z predchádzajúcich výsledkov, je funkciou teploty a molárneho pomeru chlorovodíka k acetylénu v reagujúcej zmesi. V praxi vplýva na tvorbu dichlórétánu okrem toho ešte charakter katalyzátora a pre určitý katalyzátor, napr. sublimátový, je rozhodujúca i povaha nosiča katalyzujúcej soli. Na tomto mieste sa zmienime len

o experimentálnych výsledkoch vplyvu teploty a molárneho nadbytku chlorovodíka, kým k štúdiu povahy nosiča sa vrátíme v neskoršej zpráve.

Pokusné výsledky so sublimátovým katalyzátorom sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 4

Tvorba vedľajších vyššie vrúcich produktov na sublimátovom katalyzátore (36,8 g HgCl_2 /lit. uhlia sorbonorit IV., obj. rýchľ. = 36 lit. C_2H_2 /hod. lit. katalyzátora)

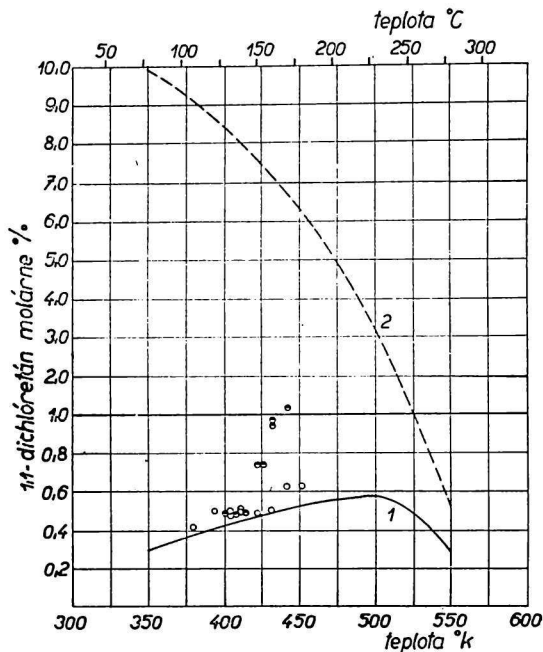
Molárny pomer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$	1 : 1		1 : 1,1	
	teplota °C	molárne %	teplota °C	molárne %
	110	0,41	130	0,49
		0,42		0,48
	120	0,50	140	0,49
				0,50
	130	0,50	150	0,75
		0,47		0,75
	140	0,50	160	0,95
		0,53		0,96
	150	0,48	170	1,19
		0,48		
	160	0,53		
	170	0,63		
	0,63			
180	0,63			
	0,63			

Podrobný opis pokusnej aparatury uvedieme v inej súvislosti. Množstvo vyššie vrúcich podielov bolo stanovené po kondenzácii reakčnej zmesi (pri -60 až -75 °C) a po vyvarení vinylchloridu a chlorovodíka (pri $+8$ °C v temperovanom kúpeli) zvážením neprchavého zvyšku. Váha kondenzátu sa prepočítala na molárne percentá za predpokladu, že acetylén použitý na reakciu konvertoval len na vinylchlorid a dichlórétán, prípadne prešiel katalytickou náplňou nezmenený a že vyššie vrúce podiely pozostávajú len z dichlórétánu.

Teoretické výsledky zložitej rovnováhy sú s experimentálnymi výsledkami porovnané na obr. 2.

Priebeh kriviek, ktoré platia pre molárny pomer chlorovodíka k acetylénu 1 : 1, svedčí o dobrej zhode teórie s praxou. Selektívny účinok katalyzátora sa ukáže pri porovnaní teoretickej a praktickej konverzie s 0,1/1 mól nadbytkom HCl. V tom prípade je síce experimentálne dokázaná vyššia tvorba dichlórétánu oproti výsledkom s molárnym pomerom 1 : 1, avšak jeho množstvo ne-

dosahuje teoretické hodnoty. Selektivita katalyzátora je obzvlášť výrazná pri teplotách do 140 °C, keď nadbytok chlorovodíka prakticky vôbec neovplyvňuje tvorbu vedľajšieho produktu.



Obr. 2. Teoretická a praktická konverzia C_2H_2 na 1,1-dichlóretán.

krivka (1) — teoretická konverzia pri molárnom pomere HCl/C_2H_2 1 : 1

krivka (2) — pri molárnom pomere 1,1 : 1

○ experimentálna hodnota pri molárnom pomere 1 : 1

● experimentálna hodnota pri molárnom pomere 1,1 : 1
(katalyzátor: sublimát na aktívnom uhlí)

Súhrn

Na základe termodynamických údajov uvedených v literatúre vypočítali sa rovnovážne konštanty reakcií acetylénu s chlorovodíkom. Experimentálne zistená hodnota K_p reakcie vzniku vinylchloridu sa porovnala s teoretickými výsledkami.

Za použitia vypočítaných hodnôt K_p sa vypočítalo zloženie rovnovážnej reakčnej zmesi v oblasti teplôt 350—550 °K. Ukázalo sa, že ak je počiatočný molárny pomer C_2H_2/HCl 1 : 1, konverzia acetylénu na vinylchlorid so stúpajúcou teplotou trvale klesá a konverzia na 1,1-dichlóretán najprv nepatrne stúpa a pri teplote asi nad 230 °C začne pomerne rýchlo klesať. Stúpajúci charakter tvorby vedľajšieho produktu so stúpajúcou teplotou bol potvrdený i experimentálne.

Porovnaním výsledkov teoretického výpočtu s praktickými výsledkami, pokiaľ ide o tvorbu vedľajšieho produktu za nadbytku chlorovodíka, bol potvrdený selektívny účinok katalyzátora (sublimát na aktívnom uhlí) pre reakciu, pri ktorej vzniká vinylchlorid.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА (I)
ВЫЧИСЛЕНИЕ СЛОЖНОГО РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА.
СВОЕОБРАЗНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

ЯН ЯНДА

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

На основании термодинамических дат, приведенных в литературе, были проведены вычисления констант равновесия реакций ацетилена с хлористым водородом. Экспериментально полученные K_{II} реакций хлористого винила были сравнены с теоретическими результатами.

При применении высчитанных значений K_{II} было высчитано сложение смесей в области 350—550 °К. Оказалось, что если начальное молярное отношение C_2H_2/HCl 1 : 1, конверсия ацетилена в хлористый винил с возрастающей температурой все время уменьшается а конверсия 1,1-дихлорэтана сначала незначительно увеличивается а при температуре приблизительно над 230 °С начинает сравнительно быстро уменьшаться. Восходящий характер получения побочного продукта с повышающейся температурой, был подтвержден и экспериментально.

Сравнением результатов теоретических расчетов с результатами практическими, что касается получения побочных продуктов в надбытке хлористого водорода, было подтверждено селективное действие катализатора (сублимат на активном угле) для реакции, при которой получается хлористый винил.

Поступило в редакцию 6. 2. 1956 г.

KATALYSATOREN FÜR VINYLCHLORID (I)
BERECHNUNG DES KOMPLIZIERTEN GLEICHGEWICHTS DER
BEI DER SYNTHESE VON VINYLCHLORID VERLAUFENDEN
REAKTIONEN. SPEZIFISCHES VERHALTEN DES SUBLIMAT-
KATALYSATORS

JÁN JANDA

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

Auf der Grundlage thermodynamischer Daten, die in der Literatur angeführt sind, wurde eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen von Azetylen mit Chlorwasserstoff durchgeführt. Die experimentell gefundene Konstante K_p der Reaktion zu Vinylchlorid wurde mit den theoretischen Ergebnissen verglichen.

Unter Anwendung der berechneten Werte für K_p wurde die Zusammensetzung des Gleichgewichts-Gemisches im Gebiet von 350—550 °К berechnet. Es hat sich gezeigt, dass bei einem zu Beginn bestehenden Molarverhältnis C_2H_2/HCl von 1 : 1 die Konver-

sion des Azetylens zu Vinylchlorid mit steigender Temperatur dauernd fällt und die Konversion 1,1-Dichloräthan zunächst unbedeutend ansteigt, worauf sie bei einer Temperatur von über 230 °C verhältnismässig rasch zu fallen beginnt. Der steigende Charakter der Bildung des Nebenprodukts mit steigender Temperatur wurde auch experimentell bestätigt.

Durch Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Berechnung mit den praktischen Ergebnissen, soweit es sich um die Bildung des Nebenprodukts bei einem Überschuss von Chlorwasserstoff handelt, wurde die selektive Wirkung des Katalysators (Sublimat auf Aktiv-Kohle) für die Reaktion, bei welcher sich Vinylchlorid bildet, bestätigt.

In die Redaktion eingelangt den 6. 2. 1956

LITERATÚRA

1. Tatevskij V. M., Frost A. V., Vestnik Moskovskogo Universiteta 3, 65—83 (1947); C. A. 41, 3645—3647 (1948). 2. Mikawa Y., J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 73, 79—81 (1952); autorský výtlačok. 3. Herzberg G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York 1945. 4. Wagman D. D., Kilpatrick J. E., Pitzer K. S., Rossini F. D., J. Research. Natl. Bur. Stand. 35, 467—496 (1945). 5. Arnold C. W., Kobe K. A., Chem. Eng. Progr. 48, 293—296 (1952). 6. Richards R. E., J. chem. Soc. 1948, 1931—1938. 7. Bricke E. V., Kapustinskij A. F., *Termičeskije konstanty neorganičeskich veščestv*, Moskva-Leningrad 1949. 8. Rossini F. D., *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York 1936. 9. Karapetjanč M. Ch., *Chemická termodynamika*, Praha 1953, 334.

Došlo do redakcie 6. 2. 1956