

KATALYZÁTORY PRE VINYLCHLORID (V) FORMA INAKTIVÁCIE ORTUTNATÉHO KONTAKTU

J. JANDA, V. HANUS, J. OBERTÍK

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Je všeobecne známe, že ortutnatý katalyzátor počas syntézneho procesu postupne stráca svoju počiatočnú aktivitu, až sa po určitej dobe stáva nepôsobilý ďalšieho použitia. V plynnej zmesi odchádzajúcej z katalyzátora sa okrem organického podielu vyskytuje aj ortuť od dvojmocenej po kovovú.

Pretože aktivita katalyzátora do určitej miery priamo súvisí s množstvom ortutnatej soli nanesej na aktívnom substráte, najväčší dôraz pri posudzovaní príčin inaktivácie katalyzátora sa kladie na úbytok ortuti z povrchu nosiča. Smery, ktoré sledujú riešenie tohto problému, podrobne sme rozviedli v jednej z našich predchádzajúcich prác [1]. Táto problematika neprestala byť stredobodom záujmu ani v posledných rokoch [2]. Niektoré podrobnejšie práce dotýkajú sa však i príčin redukcie sublimátu na chlorid ortutný a kovovú ortuť. O príčinách redukcie sa súdi, že sú vyvolané jednak redukčným vplyvom vodíka prítomného v používaných syntéznych plynch [3], prípadne vodíka vzniknutého termálnym rozpadom acetylénu [4], jednak redukčným vplyvom aktívneho uhlia používaného ako nosič katalytickej soli [5].

Na znižovanie aktivity katalyzátora vplývajú i nečistoty používaných surovín, predovšetkým sírovodík, fosforovodík a arzénové zlúčeniny prítomné v surovom acetyléne, ako aj tvorba elementárneho uhlíka, ktorý sa usadzuje na aktívnom povrchu katalyzátora a tak blokuje prístup reaktantov k aktívnym miestam. Pokiaľ ide o nečistoty v acetyléne označované ako katalytické jedy, technológia výroby vinylchloridu pamätá na ich odstraňovanie v batérii pracích veží s cirkulujúcim roztokom chlórovej vody alebo alkalického chlórnanu, ďalej sodného lúhu a kyseliny sírovej. Podľa doterajších názorov elementárny uhlík vzniká jednak tepelným štiepením acetylénu [4], prípadne iných látok, jednak vedľajšími reakciami acetylénu s elementárnym chlórrom prítomným v zmesi ako nečistota syntetického chlorovodíka [6].

Po oddelení typických katalytických jedov z plynnej zmesi prichádzajúcej na katalyzátor možno teda hlavné príčiny otravovania ortutnatého kontaktu hľadať v jeho postupnej redukcii, usadzovaní uhlíka na aktívnom povrchu katalyzátora a unášaní katalytickej soli z povrchu nosiča. Keďže sme počas nášho výskumu katalyzátorov pre vinylchlorid vo veľkom počte prípadov pozorovali, že pri znižovaní aktivity ortutnatých kontaktov sa vo veľkej miere uplatňuje prítomnosť vlhkosti v reakčnom systéme, vykonali sme podrobnejšie štúdium inaktivujúcich faktorov. Výsledky podávame v tejto práci.

Experimentálna časť

Aparatúra a pracovná metódika

Do sklenej vertikálne uloženej rúrky o vnútornom priemere 16 mm a temperovanej pomocou elektricky vyhrievaného hliníkového bloku na $150 \pm 1^\circ \text{C}$ vkladali sme 25 ml vzorky katalyzátora o veľkosti zrna 2—3 mm. Pokusný plyn v množstve ca 10 lit./hod. prechádzal katalyzátorom zhora nadol. Po opustení katalyzátora viedol sa cez vodou chladenú rúrku plnenú 5 ml jemnozrnného silikagélu a nakoniec vodnou práčkou. V takomto usporiadaní sa prakticky celé množstvo migrujúcej ortuti zachytilo na stenách prírodnej rúrky a na silikagélovej náplni.

Zachytenú ortuť a jej zlúčeniny sme extrahovali zmesou kyseliny soľnej a kyseliny dusičnej, ako aj malého množstva peroxýdu vodíka. Po vyvarení oxydujúcich zložiek sme vykonali jej kvantitatívne stanovenie gravimetricky cez sírnik ortutnatý. Pomer jednotlivých zložiek v migrujúcej zmesi sme pre nedostatok vhodných analytických metód nestanovovali. Pomocou kvalitatívnych skúšok sme však pozorovali, že v atmosfére dusíka, vodíka a chlorovodíka migruje ortuť prevažne vo forme chloridu ortutnatého a len jej nepatrná časť prechádza do nižšieho valenčného stupňa (na chladných stenách prírodnej rúrky usadený biely nálet sa takmer úplne rozpúšťa v teplej slabo okyslenej vode), zatiaľ čo podiel migrujúci v prúde acetylénu pozostáva prevažne z tmavosivej uhlíkatej látky a kvapôčok kovovej ortuti a obsahuje *cis*-chlórmerkuri vinylchlorid dobre rozpustný v chloride uhličitom. Nálet zachytený po prevádzaní vinylchloridu obsahuje okrem chloridu ortutnatého aj organicky viazanú ortuť. Povrch katalyzátora pripraveného so silikagélom sa pri prevádzaní acetylénu viditeľne pokrýva tmavosivou uhlíkatou vrstvou.

Suroviny a skúšané katalyzátory

Vodík a dusík používaný pre pokusy odoberali sme z predajných tlakových bômb. Vinylchlorid bol výrobkom CHZWP Nováky o čistote vhodnej na polymerizačné účely. Chlorovodík sme pripravovali v laboratórnom vyvíjači z kyseliny soľnej a kyseliny sírovej. Obsahoval asi 0,05 obj. % elementárneho chlôru a ca 1 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ plynu. Acetylén čerpaný z tlakovej fľaše sme čistili cez aktívne uhlie, chrómsírovú zmes a tuhý KOH. Takýto plyn obsahoval priemerne 0,25 % vodíka, 1—3 % kyslíčnika uhličitého, vzduchu a iných plynov a ca 5 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ plynu.

Koncentrácia používaných katalyzátorov odpovedala 37 g HgCl_2/l nosiča. Modifikované katalyzátory sme pripravovali dodatočnou impregnáciou sublimátového katalyzátora ekvimolárnym množstvom kyseliny fosforečnej, resp. kyseliny sírovej.

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní úbytku ortuti zo sublimátového katalyzátora, ako aj anorganickými kyselinami modifikovaných katalyzátorov v prúde rozličných plynov pri 150°C a prietoku 10 ± 1 liter plynu/25 ml katalyzátora po dobu 120 minút sú uvedené v tab. I.

Pri migrácii katalytickej soli v dusíkovej atmosfére sa môže uplatniť len tlak pár ortutnatej soli s prípadným redukčným vplyvom uhlíkateho nosiča. Ako vidieť z výsledkov, pri katalyzátoroch pripravených impregnáciou aktív-

Tabuľka 1

Migrácia ortuti v atmosfére rozličných plynov
 Teplota 150 ± 1 °C; prietok plynov 10 ± 1 lit. /hod.

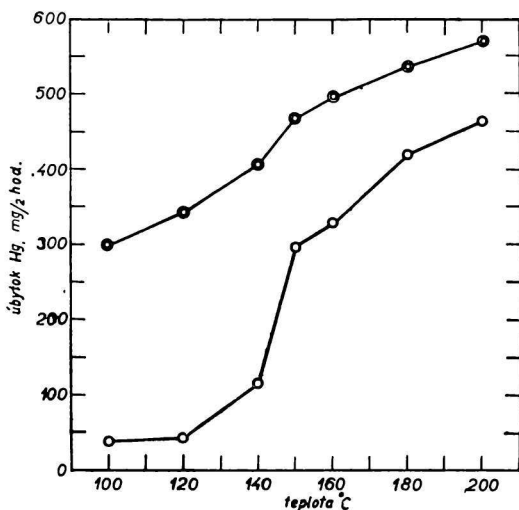
Katalyzátor Plyn	HgCl ₂ na aktívnom uhlí	HgCl ₂ + H ₃ PO ₄ aktívne uhlie	HgCl ₂ —H ₂ SO ₄ aktívne uhlie	HgCl ₂ + H ₂ SO ₄ na silikagéle
	Úbytok ortuti, mg/2 hod.			
Dusík	3,2	0,6	0,6	54,9
	1,4	0,3	0,2	52,1
	3,3	0,5	0,7	48,5
	6,8	0,5	0,2	—
Vodík	6,6	1,0	0,8	—
	5,1	1,3	1,5	—
Chlorovodík	0,2	0,3	0,2	—
	0,3	0,2	0,3	—
	—	—	0,4	—
Acetylén	167,4	210,5	294,1	322,0
	135,1	238,4	239,6	340,0
	131,0	206,5	280,5	335,0
	—	—	291,2	—
Vinylchlorid	16,1	2,8	2,4	—
	14,2	2,0	1,5	—

neho uhlia je najväčší úbytok ortuti zo samotného sublimátového katalyzátora, kým migrácia ortuti z modifikovaných katalyzátorov je niečo nižšia (asi 13 % hodnoty stanovenej pri pôvodnom katalyzátore). Celkové množstvo takto migrujúcej ortuti však odpovedá len zlomku hodnoty vypočítanej pre teoretické sytenie plynu parami sublimátu podľa Raulta. Znamená to, že ortutnatá soľ je na povrchu aktívneho uhlia viazaná pomerne veľkými adsorpčnými silami. Tieto sily sú podľa Wakana a spolupracovníkov [7] pri rozličných druhoch uhlia rôzne a závisia od veľkosti a charakteru aktívneho povrchu, ako aj špecifickej váhy uhlia v tom zmysle, že čím vyššia je špecifická váha uhlia, tým nižšia je desorpcia soli z povrchu nosiča a tým nižší je pokles aktivity katalyzátora.

Prúd vodíka síce niečo zvyšuje migráciu ortuti, avšak tento vplyv nie je taký veľký, aby sa mohol považovať za veľmi nepriaznivý faktor pri inaktivácii ortutnatých katalyzátorov. Uvedená skutočnosť vystúpi do popredia predovšetkým vtedy, keď sa stanovené hodnoty porovnajú s množstvom ortuti migrujúcej z tých istých katalyzátorov v atmosfére vinylchloridu.

Najmenší úbytok ortuti bol zaznamenaný vtedy, keď katalyzátorom prechádzal chlorovodík, čo pripisujeme zníženiu tlaku pár solí. Znížený tlak pár sublimátu v chlorovodíkovej atmosfére možno vysvetliť tvorbou komplexnej soli $H(HgCl_3)$, ktorej existencia bola potvrdená absorpčnými spektrami [8]. Podobné javy sa pravdepodobne uplatňujú aj v prípade modifikovaných katalyzátorov, keď sa dá predpokladať tvorba príslušných komplexov, ako je $HgSO_4 \cdot HCl$ [9], prípadne vhodný komplex $Hg_3(PO_4)_2$ s HCl , ktoré majú nižší tlak pár, ako je tlak samého chloridu ortutnatého.

Niekoľkonásobne väčšie množstvo ortuti v porovnaní s predchádzajúcimi prípadmi migruje z katalyzátorov vtedy, keď sa cez ne prevádza acetylén. Značná časť migrujúcej soli sa nachádza vo forme elementárnej ortuti, ktorej podiel ešte stúpa s vlhkosťou prechádzajúceho acetylénu. Bez ohľadu na typ ortutnatej soli stúpa množstvo unesenej ortuti aj s prietokom plynu a s teplotou [10]. Pritom je zaujímavé, že na rozdiel od hodnôt stanovených v atmosfére dusíka, vodíka, chlorovodíka a vinylchloridu je úbytok ortuti z modifikovaných katalyzátorov v prúde acetylénu väčší (obr. 1). Tieto rozdiely možno dostatočne objasniť na základe našich predchádzajúcich prác [1, 11].



Obr. 1. Vplyv teploty na migráciu ortuti zo sublimátových katalyzátorov.

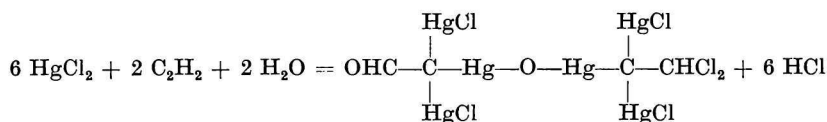
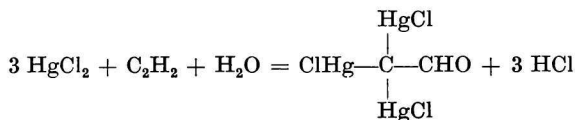
Dolná krivka označuje katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Dezorex FB-3.

Horná krivka označuje katalyzátor pripravený so silikagélom.

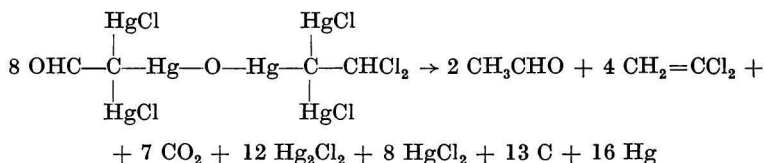
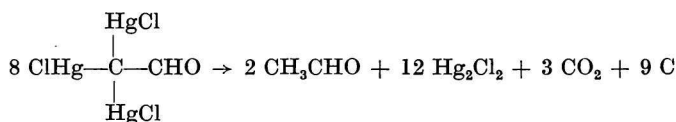
(Merané v atmosfére acetylénu pri prietoku 20 lit./hod./25 ml katalyzátora.)

Acetylén vytvára s chloridom ortutnatým *cis*-chlórmerkurivynylchlorid (b. t. 78–79 °C), ktorý má zrejme vyšší tlak pár a pravdepodobne i menšiu afinitu k nosiču než sublimát, a preto prechádza do plynného priestoru v oveľa

väčšej miere. Okrem toho, len čo je v systéme prítomná voda, prebiehajú nové reakcie, ktorých výsledkom je zmes trichlórmerkuriacetaldehydu a di-(α,α -dichlórmerkuri- β,β -dichlóretyl-dichlórmerkuriacetaldehydo)merkurioxydu:

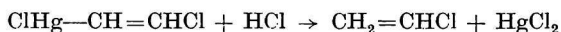


Z uvedených medziproduktov tepelne najstabilnejší je *cis*-chlórmerkuri-vinylchlorid. Tento sa však pri teplotách asi nad 150 °C rozkladá na vinylchlorid, acetylén, HgCl_2 a čiernu uhlíkatú látku obsahujúcu elementárnu ortuť. Naproti tomu reakčné medziprodukty, na tvorbe ktorých sa zúčastňuje voda, rozrušujú sa už pri teplotách nad 70 °C podľa rovníc:



Anorganické kyseliny prítomné v modifikovaných katalyzátoroch bránia síce tvorbe prechodných zlúčenín s vodou, avšak na druhej strane ich prítomnosť zvyšuje aktivitu sublimátového katalyzátora a podporuje tvorbu *cis*-chlórmerkuri-vinylchloridu, takže konečným výsledkom je zvýšená migrácia ortuti z povrchu nosiča, keď cez katalyzátor prechádza sám acetylén.

Pri vlastnej syntéze vinylchloridu, keď katalyzátorom prechádza zmes chlorovodíka a acetylénu (pozri tab. 2), prechodne vzniknutý *cis*-chlórmerkuri-vinylchlorid rezultuje za vhodných prietokových pomerov prakticky kvantitatívne na vinylchlorid a chlorid ortuťnatý:



Jedinou chemicko-inaktivačnou reakciou, pri ktorej sa ortuťnatá soľ redukuje na Hg_2Cl_2 a elementárnu ortuť a na povrchu katalyzátora sa usadzuje vrstva uhlíkatej látky znižujúca jeho aktivitu, je reakcia medzi acetylénom, sublimátom a vodou.

Tabuľka 2

Migrácia ortuti za podmienok súčasne prebiehajúcej reakcie
Reakčná teplota $150 \pm 1^\circ \text{C}$; 25 ml katalyzátora

Prietok C ₂ H ₂ l/hod.	Móly C ₂ H ₂ : : HCl	Reakčná zmes l/hod.	Zloženie reakčnej zmesi, obj. %				Konver- zia C ₂ H ₂ obj. %	Úbytok ortuti mg/2 h.
			C ₂ H ₂	HCl	vinyl- chlorid	iné		
Katalyzátor: HgCl ₂ na aktívnom uhlí								
11,2	1 : 0,54	11,9	47,0	3,5	47,0	2,5	50,0	197,3
11,8	1 : 0,61	12,8	42,1	6,5	49,9	1,5	54,4	94,9
11,7	1 : 1,08	15,5	15,0	22,6	60,2	2,2	80,7	51,8
9,9	1 : 1,50	16,5	9,3	38,8	50,5	1,4	84,3	23,8
9,7	1 : 1,30	14,7	12,2	32,3	54,1	1,4	82,0	25,3
10,2	1 : 2,36	25,9	6,2	60,0	33,2	0,6	84,6	31,7
13,2	1 : 1,95	27,8	6,0	51,5	41,7	0,8	87,9	107,8
9,4	1 : 2,50	25,0	5,7	61,7	31,7	0,9	85,1	93,1
10,1	1 : 2,63	28,1	5,4	63,5	30,5	0,6	85,3	87,7
Katalyzátor: HgCl ₂ —H ₃ PO ₄ na aktívnom uhlí								
11,2	1 : 0,58	11,9	43,1	3,6	51,6	1,7	56,3	107,8
11,7	1 : 0,65	12,3	45,5	3,3	49,6	1,6	57,2	65,3
11,2	1 : 1,12	14,3	11,2	20,7	67,0	1,1	85,9	47,1
10,8	1 : 1,37	16,2	7,1	32,0	59,6	1,3	89,5	16,3
9,8	1 : 1,39	15,0	7,8	33,5	57,5	2,2	88,3	20,3
10,2	1 : 1,59	16,2	6,6	40,5	51,5	1,4	89,0	20,7
9,7	1 : 2,16	22,3	5,6	55,5	37,7	1,2	86,8	15,9
9,9	1 : 1,98	20,9	5,7	52,2	41,6	0,5	88,2	10,2
10,2	1 : 2,58	27,6	4,2	62,4	32,7	0,7	88,9	41,8

Pri praktickom uskutočňovaní syntézy vinylchloridu je preto potrebné dbať o pokiaľ možno úplnú konverziu acetylénu pri prechode zmesi katalyzátorom, pracovať pri čo možno najnižšej reakčnej teplote a zároveň zabrániť prístupu vlhkosti do reakčného systému. Za účelom zníženia redukcie ortutnatej soli a zabránenia tvorbe elementárneho uhlíka je nevyhnutné pred začatím syntézy dokonale vysušiť katalyzátor a súčasne dbať, aby plyny prichádzajúce na katalyzátor počas procesu boli čo najviac vysušené. Vhodný sušiaci postup s využitím nízkeho tlaku vodných pár v systéme C_2H_2 — HCl — H_2O vypracovali P. Klúčovský a J. Dykyj [12], pracovníci nášho ústavu. Podľa tohto spôsobu možno získať zmes obsahujúcu maximálne 1 mg H_2O /l plynu. Výhodnou metódou sledujúcou aj iný cieľ je v danom prípade sušenie pomocou chemickej reakcie. Za tým účelom sa odporúčalo [13], aby sa plyny pred vstupom na katalyzátor viedli pri 100 — 120°C najprv cez menšie reakčné teleso plnené čiastočne vyčerpaným katalyzátorom, prípadne iným kontaktom katalyzujúcim adíciu vody na acetylén.*

*Pary acetaldehydu neredukujú ortutnatý katalyzátor, a preto nespôsobujú jeho chemickú inaktiváciu.

Rozdiely v migrácii ortuti z katalyzátorov pripravených s aktívnym uhlím a silikagélom ako nosičmi (pozri tab. 1 a obr. 1) svedčia o nižšej afinite silikagélu ku katalytickej soli a uprednostňujú používanie aktívneho uhlia pre tento účel.

Pokiaľ ide o predpokladaný nepriaznivý vplyv voľného chlóru na znižovanie aktivity katalyzátora [4], súdime, že tento záver je chybný. Je totiž známe, že chloráciou acetylénu na aktívnom uhlí vzniká najmenej v 95 %-nom výťažku tepelne dostatočne stály *trans*-dichlóretylén [14] a voľný chlór oxyduje kovovú ortuť pomerne ľahko na chlorid ortutnatý. Prítomnosť elementárneho chlóru v syntéznej zmesi sa preto prejaví na aktivite a životnosti katalyzátora v priaznivom smere.

Súhrn

Dokázali sme, že ortutnatý katalyzátor používaný pri syntéze vinylchloridu je najviac znehodnocovaný účinkom nadbytočného a nezreagovaného acetylénu a vlhkosťou reakčného systému. Úbytok aktivity katalyzátora zapríčinený tlakom pár sublimátu býva v praxi v porovnaní s týmito vplyvmi prakticky zanedbateľný. Jedinou významnou reakciou vedúcou jednak k redukcii ortutnatej soli na Hg_2Cl_2 až kovovú ortuť, jednak k tvorbe elementárneho uhlíka je reakcia medzi acetylénom, chloridom ortutnatým a vodou.

Toto zistenie je v zásadnom rozpore s doterajšími názormi, podľa ktorých má k procesu chemickej inaktivácie katalyzátora dochádzať redukčným vplyvom uhlíkatého substrátu používaného ako nosič katalytickej soli alebo redukčným vplyvom termálne rozštiepeného acetylénu, prípadne v dôsledku vedľajších reakcií acetylénu s elementárnym chlóróm.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ХЛОРВИНИЛА (V) ФОРМА ДЕЗАКТИВИРОВАНИЯ РТУТНОГО КОНТАКТА

Я. ЯНДА, В. ХАНУС, Я. ОБЕРТИК

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе определено, что ртутный катализатор применяемый при синтезе хлорвинила обесценивается больше всего действием непрореагированного избытка ацетилена и влажностью реакционной среды. Убыль активности катализатора причиняемая давлением пара сублимата бывает на практике в сравнении с этими влияниями незначительная. Единственной значительной реакцией ведущей к восстановлению соли ртути до Hg_2Cl_2 или даже до металлической ртути и к творению элементарного углерода является реакция между ацетиленом, HgCl_2 и водой.

Это определение находится в основном противоречии с до сих пор господствующими воззрениями, по которым процесс химического дезактивирования катализатора происходит восстановительным влиянием углеродного субстрата применяемого как носителя каталитической соли или восстановительным влиянием термически расщепленного ацетилена, или в результате посторонних реакций ацетилена с элементарным хлором.

Поступило в редакцию 10. 6. 1957 г.

KATALYSATOREN FÜR VINYLCHLORID (V) FORM DER INAKTIVIERUNG DES QUECKSILBERKONTAKTS

J. JANDA, V. HANUS, J. OBERTÍK

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Nováky

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, dass der bei der Synthese von Vinylchlorid benützte Quecksilberkatalysator am meisten durch die Wirkung des überschüssigen und nicht reagierten Acetylens und durch die Feuchtigkeit des Reaktionssystems entwertet wird. Die durch die Dampftension der Sublimatdämpfe verursachte Abnahme der Aktivität des Katalysators kann in der Praxis, verglichen mit den vorerwähnten Einflüssen, durchaus vernachlässigt werden. Die einzige bedeutende Reaktion, welche einerseits zur Reduktion des Quecksilbersalzes zu Hg_2Cl_2 und metallischem Quecksilber und andererseits zur Bildung elementaren Kohlenstoffs führt, ist die Reaktion zwischen Acetylen, Quecksilber(II)-chlorid und Wasser.

Diese Feststellung steht in grundsätzlichem Widerspruch zu den bisherigen Ansichten, nach denen es zum Prozess der Inaktivierung des Katalysators durch den reduzierenden Einfluss des kohlenstoffhaltigen Substrats kommt, welches als Träger des katalytischen Salzes dient, oder durch den reduzierenden Einfluss des thermal gespaltenem Acetylens, gegebenenfalls als Folge von Nebenreaktionen des Acetylens mit elementarem Chlor.

In die Redaktion eingelangt den 10. 6. 1957

LITERATÚRA

1. Janda J., Vanko A., Chem. zvesti 11, 660 (1957). — 2. Chemische Werke Hüls, G. m. b. H., Angl. patent 709 604 (1954); C. A. 49, 9025 (1955). — 3. Mizutani K., Yamashita K., R. G. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo 45, 41 (1950); C. A. 46, 2332 (1952). — 4. Fiertz — David H. E., Zollinger H., Helv. Chim. Acta 28, 1125 (1945). — Patat F., Weidlich P., Helv. Chim. Acta 32, 783 (1949). — 6. Société belge de l'azote ..., Belg. patent 497 056 (1950); C. A. 51, 1242 (1957). — 7. Wakano S., Sakurai H., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55, 596 (1952); Wakano S., Sakurai H., Takeuchi S., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 55, 720 (1952). — 8. Crymble C. R., J. Chem. Soc. 105, 661 (1914). — 9. Baskerville C., J. Am. Chem. Soc. 23, 894 (1901). — 10. Obertík J., Diplomová práca, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1957. —
11. Janda J., Chem. zvesti 12, 37 (1958). — 12. Klúčovský P., Dykyj J., Chem. průmysl 7 (32), 349 (1957). — 13. Janda J., Čs. pat. přihláška A-1928 (1957). — 14. Carpenter G. B., FIAT, Fin. Rep. No 843 (1946).

Došlo do redakcie 10. 6. 1957