

## STANOVENIE ORTUTI V KATALYZÁTOROCH PRI VÝROBE VINYLCHLORIDU

M. ŠINGLIAR, V. KAPIŠINSKÁ

Výskumný ústav acetylenovej chémie v Novákoch

Plastické látky nadobúdajú v posledných rokoch čoraz väčší hospodársky význam a ich výroba prežíva veľký rozmach. Medzi najrozšírenejšie druhy patrí polyvinylchlorid. Jedným z výrobných variantov jeho monoméru je adícia chlorovodíka na acetylén. Ako katalyzátor syntézy vinylchloridu sa používajú soli ortuti, ktoré sú naadsorbované na vhodnom nosiči (aktívne uhlie a i.). Reakciou sa katalyzátor vyčerpáva a koncentrácia ortutnatej soli klesá. Poklesom koncentrácie katalyzátora klesá aj konverzia acetylénu na vinylchlorid, takže po určitom čase sa musí katalyzátor vymeniť.

Keďže vcelku ide o veľké množstvá aktívneho uhlia, ktoré obsahuje ešte značné percento ortutnatej soli, je hospodárne zvyšok katalyzátora získavať späť. Na stanovenie množstva ortutnatej soli v čerstvom aktívnom uhlí, ako aj na kontrolu regeneračného procesu bola potrebná analytická metóda.

Je zaujímavé, že kým na stanovenie ortuti je opísaných mnoho spôsobov, na stanovenie ortuti v aktívnom uhlí sme nenašli vhodnú analytickú metódu. I keď existujú viaceré metódy na stanovenie ortuti v organických látkach, z ktorých vyberáme len niektoré [1, 3, 5, 6, 8—12, 14], v každom prípade ide o látky ľahšie oxidovateľné, a preto ich aplikácia v tomto prípade nevedie k cieľu.

Kraus [7] opisuje vo svojej práci postup na získavanie ortuti z použitého aktívneho uhlia, pričom ako extrahovadlo používa 5 % kyselinu dusičnú. Je to však technologický postup, pri ktorom výťažky sú najviac 95 %.

Preto účelom našej práce bolo vypracovať kvantitatívny spôsob stanovenia ortuti v aktívnom uhlí.

### Experimentálna časť

Preskúšali sme dva zásadné spôsoby stanovenia: úplnú oxydáciu (spálenie) aktívneho uhlia a extrakciu ortutnatej soli vhodným rozpúšťadlom. Na preskúšanie prvého spôsobu sme použili 30 % roztok peroxydu vodíka, spálenie aktívneho uhlia v kremennej trubici a zoxydovanie chlorečnanom draselným v prostredí kyseliny soľnej. Ani jeden z uvedených spôsobov sa neosvedčil; oxydácia peroxydom vodíka a chlorečnanom draselným nebola vôbec uskutočniteľná a spaľovanie uhlia v kremennej trubici trvalo dlho, pritom výsledky boli málo reprodukovateľné. Poznamenávame, že oxydácia samotného aktívneho uhlia peroxydom vodíka (teda bez katalyzátora) prebieha pomerne rýchlo.

Na preskúšanie extrakčného spôsobu sme použili tieto chemikálie a rozpúšťadlá:

acetón — l. č. (fy Lachema),

30 % peroxyd vodíka (fy Merck),

lúčavku kráľovskú,  
chlorid ortuťnatý p. a. (fy Lachema),  
aktívne uhlie zn. Supersobon.

### *Príprava umelých vzoriek*

Prípravili sme si roztok chloridu ortuťnatého obsahujúci 10 mg soli na 1 ml roztoku. K odváženému množstvu aktívneho uhlia sme pridali odmerané množstvo roztoku. Na druhý deň sme neadsorbovaný roztok odfiltrovali a uhlie premyli 250 ml vody. Pre určovanie naadsorbovaného množstva chloridu ortuťnatého sme stanovovali množstvo chloridu vo filtráte; rozdiel počiatočného množstva a neadsorbovaného množstva potom udával množstvo chloridu viazaného na aktívne uhlie. Pripomíname, že chlorid ortuťnatý sa vždy naadsorboval tak, aby filtrát nedával so sírovodíkom nijakú zrazeninu. Len pri množstve väčšom ako 70 mg chloridu ortuťnatého na 2 g uhlia vznikol so sírovodíkom hnedý zákal.

### *Extrakcia chloridu ortuťnatého lúčavkou kráľovskou*

Vzorku aktívneho uhlia rozdrvíme v tretej miske na prach. (Pozor na sublimát!) Z nadrveného prachu odvážeme 2,5—3 g a kvantitatívne spláchneme malým množstvom vody do 250 ml zábrusovej Erlenmeyerovej banky. Pridáme 30 ml lúčavky a na banku nasadíme spätný vodný chladič. Obsah banky varíme dotiaľ, kým sa neprestane vyvíjať hnedý dym kysličníkov dusíka, ktorý občas odstraňujeme z chladiča fúknutím vzduchu. Varenie trvá asi 2 hodiny. Potom cez chladič pridáme 5 ml 30 % peroxydu vodíka a obsah varíme ďalej 1 hodinu. Po tejto dobe spláchneme chladič destilovanou vodou a roztok s uhlím prefiltrujeme cez filter s bielou páskou. Aktívne uhlie zachytené na filtri premyvame 250 ml destilovanej vody. Ortuť vo filtráte bežným spôsobom vyvážeme sírovodíkom [5, 13]. Zrazeninu sírnika ortuťnatého rozpustíme v roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$ , síru odfiltrujeme a filtrát varíme s nadbytkom  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , kým sa nevytlúči všetok  $\text{HgS}$ . Zrazeninu odfiltrujeme odváženým filtračným kelímkom G4. Po premytí ju sušíme pri 100 °C do konštantnej váhy a potom vážime ako sírnik ortuťnatý.

Prepočítavací faktor na chlorid ortuťnatý je 1,1660.

### *Výsledky a ich hodnotenie*

Ako vidieť z tab. 1 a 2, presnosť stanovenia, ako aj reprodukovateľnosť metódy je dobrá. Oblasť, kde relatívna chyba je už 5 %, leží mimo praktického záujmu. Pri čerstvom katalyzátore je totiž vyššie množstvo prítomného chloridu a pri vyčerpanom katalyzátore je aj taká vysoká relatívna chyba prijateľná.

Pre porovnanie sme preskúmali aj extrakciu chloridu ortuťnatého 5 % kyselinou dusičnou a acetónom, keďže acetón veľmi dobre rozpúšťa chlorid ortuťnatý. V obidvoch prípadoch sme pripravené vzorky, uložené v patróna, extrahovali v Soxhletovom prístroji. Zistili sme, že sa po dvojhodinovom varení ustálila rovnováha, ktorá sa už nezmenila ani predĺžovaním doby varu. 5 % kyselinou dusičnou sa vyextrahovalo 88 %, acetónom 85 % prítomného chloridu ortuťnatého. Pre vyhodnotenie pokusov extrakcie acetónom použili sme na stanovenie ortuti titračnú metódu [2], ktorá je založená na tomto princípe: Chlorid ortuťnatý v acetónovom roztoku sa nadbytočným množstvom líhu premení na kysličník. Roztok sa zneutralizuje, pridá sa jodid draselný, čím sa uvoľní ekvivalentné množstvo  $\text{OH}'$  skupín. Tieto sa potom titračne stanovia za použitia zmesného indikátora:  $\alpha$ -naftoltaleínu a fenoltaleínu v pomere 1 : 3.

Tabuľka 1

mg HgCl <sub>2</sub>		Relatívna chyba %
dané	nájdené	
10,0	10,5	+ 5,0
20,0	20,4	+ 2,0
30,0	29,7	- 1,0
30,0	29,5	1,7
50,0	50,3	+ 0,6
75,0	74,6	- 0,6
75,0	74,5	- 1,0
85,0	84,7	- 0,4
priemer: ± 0,8		

Tabuľka 2

mg HgCl <sub>2</sub>		Relatívna chyba %
dané	nájdené	
65,0	64,2	1,2
	65,5	+ 0,8
	64,5	- 0,8
	65,4	+ 0,6
	64,7	+ 0,5
	64,4	- 1,0

Tabuľka 3

Extrakcia HgCl<sub>2</sub> z aktívneho uhlia acetónom

Doba varu v hod.	mg HgCl <sub>2</sub>		Relatívna chyba %
	dané	nájdené	
2	30	25,4	- 15,2
	40	34,1	- 14,6
	50	42,6	- 14,6
2½	50	42,6	- 15,2
	60	50,9	- 15,2
3	30	24,8	- 17,3
	50	42,8	- 15,4

### Diskusia

V práci sme zistili zaujímavé poznatky, ktoré sme sa snažili aj vysvetliť. Je to jednak rovnováha medzi vodným roztokom chloridu ortuťnatého a aktívneho uhlia, keď sa chlorid naadsorbuje na uhlie takmer kvantitatívne, jednak rovnováha medzi aktívnym uhlím, ktoré sa varilo v lúčavke kráľovskej, a roztokom chloridu ortuťnatého v kyseline soľnej. V druhom prípade sa uhlie natoľko stane neaktívnym, že sa ortuťnatá soľ nenaadsorbuje na uhlie ani z koncentrovaných roztokov. Príčinu dezaktivácie uhlia sme hľadali týmto postupom:

Vzorky čistého aktívneho uhlia sme 3 hod. varili pod spätným chladičom v lúčavke kráľovskej a v koncentrovanej kyseline soľnej. Po ochladení zmesi sme do obidvoch baniek pridali roztok chloridu ortuťnatého. Na druhý deň sme roztok odsali a uhlie premyli malým množstvom vody. Vo filtráte sme stanovovali nenaadsorbovaný chlorid ortuťnatý. Zatiaľ čo na aktívne uhlie varené v kyseline soľnej sa chlorid ortuťnatý naadsorboval prakticky kvantitatívne, na uhlie varené v lúčavke kráľovskej sa naadsorboval len nepatrne. Nájdené hodnoty uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

Adsorpcia  $\text{HgCl}_2$  na aktívne uhlie varené v lúčavke kráľovskej

mg $\text{HgCl}_2$		$\text{HgCl}_2$ naadsorbované	
dané	nájdené v roztoku	mg	%
202,7	201,2	1,5	0,7
	201,6	1,1	0,6
	200,5	2,2	1,1
206,5	204,8	1,7	0,8
	205,8	0,7	0,3
priemer: 0,7 %			

Z pokusov vyplýva, že kyselina soľná neznižuje aktivitu aktívneho uhlia, čo je dôležité pre syntézu vinylchloridu, kde sa pracuje s nadbytkom chlorovodíka. Naproti tomu lúčavka kráľovská, prípadne reakčné splodiny vzniknuté jej rozkladom aktivitu silne znižujú. Opakovali sme pokus s varením uhlia v lúčavke kráľovskej a po skončení varenia sme uhlie premývali destilovanou vodou do zmiznutia kyslej reakcie. Na takto pripravené uhlie sme nechali adsorbovať roztok chloridu ortuťnatého. Postup so stanovením nenaadsorbovaného

chloridu bol obdobný ako v predchádzajúcom prípade. Nájdené hodnoty udáva tab. 5.

Tabuľka 5

Adsorpcia  $\text{HgCl}_2$  na aktívne uhlie premývané vodou po varení v lúčavke kráľovskej

mg $\text{HgCl}_2$		$\text{HgCl}_2$ naadsorbované	
dané	nájdené v roztoku	mg	%
206,5	138,9	67,6	32,7
	129,7	76,8	37,2
	163,4	73,1	20,8
202,7	151,3	51,4	25,1
	147,5	55,2	26,9

Z tab. 5 vidieť, že aktivita sa síce oproti nepremývanému uhliu zvýšila, avšak dosiahla len 30 % pôvodnej účinnosti. Bližšie vysvetlenie týchto dejov si vyžaduje podrobné štúdium tejto otázky, ktorá má veľký význam pri predĺžení životnosti katalyzátora pri syntéze monoméru.

Treba ešte objasniť, prečo sa v pracovnom postupe používa na extrakciu lúčavka i peroxyd vodíka, keď podľa tab. 1 stačí sama lúčavka.

Príčina, pre ktorú sme do pracovného postupu zaviedli extrakciu aj peroxydom vodíka, bola v tom, že vzorky uhlia s vyčerpaným katalyzátorom majú chlorid ortuťnatý čiastočne obalený polymérom. Na zoxydovanie polyméru je potrebné väčšie množstvo oxydačnej látky, prípadne dlhšia oxydačná doba. K týmto uzáverom sme prišli pri analyzovaní vzoriek vyčerpaného katalyzátora. Najprv sme uhlie extrahovali len samou lúčavkou. Po odfiltrovaní roztoku sme sa chceli presvedčiť o úplnosti extrakcie a opakovali sme varenie vzorky s 30 % peroxydom vodíka za podobných podmienok ako prv. Extrakcia peroxydom bola v tomto prípade výhodnejšia, pretože sme predpokladali už nízku koncentráciu chloridu ortuťnatého a na jeho stanovenie sme chceli použiť kolorimetrickú metódu [4]. Extrakciu peroxydom vodíka sme na tej istej vzorke ešte raz opakovali. Výsledky sú uvedené v tab. 6.

Z tab. 6 vidieť, že po dvojnásobnej oxydácii sa chlorid z aktívneho uhlia vyextrahuje kvantitatívne. Poznamenávame, že extrakciu peroxydom vodíka možno vynechať, ak analyzujeme vzorku uhlia s čerstvým katalyzátorom.

Metódu sme používali pri vyhodnocovaní laboratórnych pokusov so syntézou vinylchloridu, pričom sme dostávali dobré výsledky.

Tabuľka 6  
Množstvá  $\text{HgCl}_2$  získané opakovanými extrakciami

Lúčavka kráľovská		$\text{H}_2\text{O}_2$ prvýkrát		$\text{H}_2\text{O}_2$ druhýkrát	
mg	% z celého množstva	mg	% z celého množstva	mg	% z celého množstva
0,360	77,8	0,100	21,6	0,003	0,6
0,120	88,9	0,015	11,1	—	—
0,620	70,9	0,250	28,6	0,005	0,5
0,705	95,3	0,035	4,7	—	—
0,550	97,0	0,017	3,0	—	—

Ďakujeme prof. inž. D. Prístavkovi za cenné pripomienky a rady k tejto práci.

### Súhrn

V práci je opísaná vázková metóda na stanovenie ortuti v katalyzátore používanom na výrobu vinylchloridu. Ortutnatá soľ sa z uhlia vyextrahuje lúčavkou kráľovskou a peroxydom vodíka a z roztoku sa vyzráža sírovodíkom.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА

M. ŠINGLIAR, V. KAPIŠINSKÁ

Исследовательское учреждение ацетиленовой химии в Новаках

### Выводы

В статье описывается количественный метод для определения ртути в катализаторе, использованном для производства хлористого винила. Ртутная соль экстрагируется из угля царской водкой и перекисью водорода и из раствора осаждается сероводородом.

Поступило в редакцию 19. 7. 1956 г.

### QUECKSILBERBESTIMMUNG IN KATALYSATOREN BEI DER ERZEUGUNG VON VINYLCHLORID

M. ŠINGLIAR, V. KAPIŠINSKÁ

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Novaky

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine gewichts-analytische Bestimmungsmethode für Quecksilber im Katalysator beschrieben, welcher für die Herstellung von Vinylchlorid verwendet wird. Das Quecksilbersalz wird aus der Kohle mittels Königswasser und Wasserstoffsperoxyd extrahiert und aus dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

In die Redaktion eingelangt den 19. 7. 1956

## LITERATÚRA

1. Bartelt J. N., McNabb W. M., *Analyst* 74, 524 (1949). — 2. Das M. N., *Anal. Chem.* 25, 1406 (1953). — 3. Fritz J. S., Sutton J. A., *Anal. Chem.* 28, 1300 (1956). — 4. Irving H., Andrew G., Ridson E. J., *J. Chem. Soc.* 1949, 541. — 5. Jilek A., Koča J., *Vážková analýza a elektroanalýza II*, Praha 1951, 67. — 6. Kolthoff M. I., *Volumetric Analysis II*, New York 1947, 337. — 7. Kraus T., *Oesterr. Chem. Ztg.* 52—185 (1951). — 8. Plank J., *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 3, 387 (1953). — 9. Polley D., Miller V. L., *Anal. Chem.* 27, 1162 (1953). — 10. Schulek E., Floderer S., *Z. anal. Chem.* 96, 388 (1934).
11. Schulitz P. H., *Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharm. Ges.* 286, 506 (1953); *Z. anal. Chem.* 146, 359 (1955). — 12. Stschigol M., *Z. anal. Chem.* 96, 330 (1934). — 13. Tomíček O., *Kvantitatívni analýza*, III vyd., Praha 1954, 45. — 14. Walton H. F., Smith H. A., *Anal. Chem.* 28, 406 (1956).

Došlo do redakcie 19. 7. 1956