

A S Banciu

TECHNICAL AND ECONOMIC ASPECTS CONCERNING THE MANUFACTURE OF VINYL CHLORIDE

A S Banciu

Revista de Chimie (Bucharest)

16 #11-12 573-578 (1965)

ASPECTE

TEHNICO-ECONOMICE

ÎN FABRICAREA CLORURII DE VINIL

Clorura de vinil $CH_2=CH-Cl$ denit în ultim an
nădnt produsle de ma ton j le nd st e ch mce
P d Ńa sa pe pl n mond l este de pro pe 3 ml t/n
și este în cont nua crește e

E pica Ńa ste simpl P n pl t b Ńa a lor
de n l (apro mat 9/10) et la f b car os t i m ter i
p i st ce — pol clo ura de n l ca r pr ntă în fie ca e Ńar
capo dere locu Ń t sud (19/ SUA 20/ in R F G
m n 34/ F a Ńa 44/ J pon t c) Clo d l
se m ntr bu Ń ează Ń l f b ca e a d op l me pec l
mp n c a t t l d n l E a n ste a u t i l z a t n u m
n a c s t d o m c e r v e Ń t Ń la ob Ń e e a u n o p o d e c a
t c l e t a n c l o u r a de n l d n Ń la f b ca u o r Ń
p e r c l o r v l e c e e s e f o l o Ń c p e c l d t r a l l
și v o p s l e l o r

Creșterea r p i d a p o d c Ń i de pol clo ru a de vin l ale
ca e i u t i l z a t n d n c a s t i t m e r u c a n t t a t m a
ma de clo de l

Ast f l i n l t m i a n i p e l g v e c h l e p o c d e e d e f b r c a r e
a clorurii de nil care Ń ele au fost imbun Ń a Ń t e s a r e a l i z a t
Ń p r o c e d e e n o i c u j t o u l c o a p e Ń l d e s t a l c s t u i
m p o r t a n t m o n o m c a z u t Ń e i n c a s c a d e r e

În c e l e c e m e a z a s e f c e o p e z e n t a r e t e h o e c o n o m c a
a p o c e d e e l o a c t u a l e d e f a b c a e a c l o r u d e n i l Ń a c e l o r a
c a r e s n t n p l n d e z v o l t r e d t l p t r u i t o l a p r o p t
P o c e d e e l e d f a b c a r e c l o r u u d n i l a n a l z a t e s n t

I D i a c e t i l e n a Ń a c d c l o r h i d r c

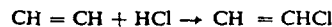
II D n t l e n a Ń c l o r

III P o c e d e l m i x t (s u c o m b n t) d n e t l n a c e t l n a
Ń c l o

IV P o c e d e e d e o l a e d n t i l e n (s a b e n z i n a)
Ń c l o r

I P d e l d e t l a Ń a c d c l o h d

F b i c a e a c l o r u u d e v i n l d i n a c e t i l n a Ń a c d c l o r h d r c
n t r o s n g Ń a z a s e f c e d e s t u l d e s m p l u (f g l a) Ń n u e z u l t a
n u n p o d s s e c n d Ń a m s e d d n e a Ń a



R n d m e n t l s t e b u n d e p e s t e 90/ r p t u a d u
t l l t e m p l c a t E s t n e c a u n c s d e 10/ a c d
c l o h d c f Ń a d e c a t t t e a t e o e t c a

C n m r i l e s p e c f i e s n t p e n t a t e — d p d f r i e s u —
n t b e l l Ń s e p o t e u Ń o r o n s t a t a c a e l e Ń a z a p e n t r u
o t o a d e l o r u a d e n l n t 426 Ń 460 k g a i l n Ń
600—707 k g d l o h d c e e a c e r n l u n r a n d m e n t d
91—98/ p e n t r u a c e t i l e n a Ń 80—94/ p e n t r u a c d c l o r h d r c

T b e l 1

CONSUMURILE SPECIFICE LA FABRICAREA UNEI TONE
DE CLORURĂ DE VINIL kg

	T	1	2	3	4	5	6
A l i Ń	16	440	430	450	60	426	450
A d i h d	584	600	690	670	700	707	620

1 F W Z K y Ń C l k R L l d l Ch m c a l
2 I d W S h l C V Ń V Ń T J d l Com
p l A l y s d R l D l p m e t N Y 1959
3 J k l J T h l g z e g d b z a E d h c a 1960
4 Ch m l d u s l r n a n a l s e p 1964
5 Ch m k 11 1961
6 Ch m l W e e k 22 g 1964

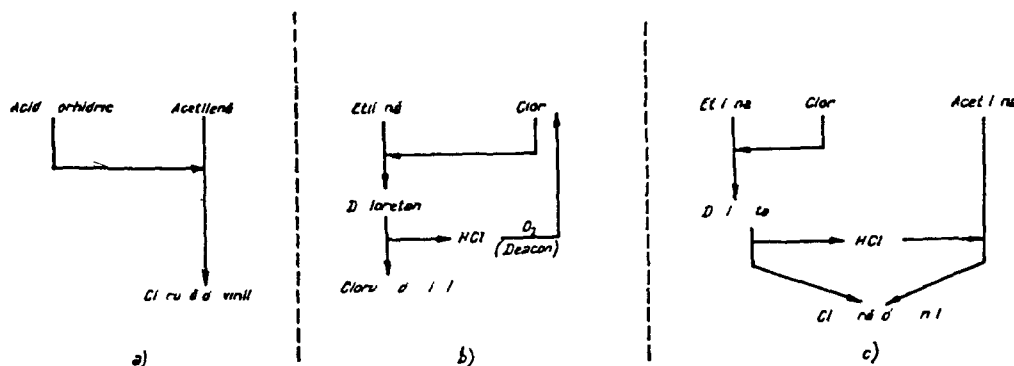


Fig 1 Procedeele de fabricare clorurii de vinil

— p o c e d l d c e l i Ń Ń d i h d b — p o c e d l d l e n a Ń l (r e p e r e d l i r h d r i) — p o c e d l m b n t (m) d
l e n a Ń l Ń Ń

HOOVER CHEMICAL
CORPORATION

573

APR 17 1967

OCC 014194

T b l 2

M p m	C p \$/t	C p m fi CV	C i CV \$/t
A l a	200	0 450	90 0
A d i h d	38	0 620	23 6
T	-	-	113 6

Scad le est poc d n p o d p l t h o l o g
n m d ca ost l m t l o p m \$ m l s l
a et le ei

Este d n t c acet le ad n c a b d d uza cost l r d at
nu ma p t f i t i z a t n m d o m i c d o e e a
(ca l n d c a b d l s t u m p i) n S U A l 350-380 \$/t
\$ h a t c e n d t f b r c a t c a n t a t a m a r l a
280-320 \$/t

Costul et le ei p t o h m a z a n S U A d p
capac t i a n s t a l t l o r p o c d e e d f a b r i c a t i e s i c o d l l
locale i n t r e 210 s i 280 \$/t p o d u c a t o a m e r i c a n s p e r a c a i n
v t o r a p u t e a s d e a l a 175-220 \$/t F o l o s i n d p o d l
o d p r t l l p t i m d p o d t s f i m a
s a r o f e r p e r s p e c t a d e s p t e a o b t c u 160 \$/t a r c a u l
u n o r c o n d i t i o n e l e f a o a b l e c h a r c u 135 \$/t a p r o p d u s e
a s t f e i f o a t e m u l t d e p e t l t n (100 \$/t)

P t l d l u l o h d t n p t t 38 \$ 44 \$/t
i r o d t f a o b l a p t e a s a c a d a l a 25-28 \$/t

L i n d i n c o n s i d e r a r e - c a b a z a d e c a l c u l - c o n s u m u l
s p e c i f i m e d p e n t r o t o n a d e c l o u d l d e 450 k g
e t l e s 620 k g c d l o h d a c o s t u l s t o d e 200 \$/t
l a e t l e a s 38 \$/t l a a d l h d s t t t d t n
t a b e l a 2

A s d r p n c s t p o c d o s t u l m t e l p i m e p e t r
o t o d c l r a d l e t e d e 114 \$/t (o t n j t)

A d g n d h l u l i l d p o d u c t d 22 \$/t s p o c l
d m n s t i e p c m s b e f i u l s m o t z a e a t o d
l o r d l f b r c a t e r i n l a 155 \$/t

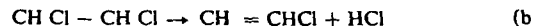
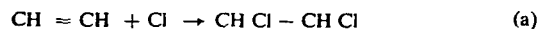
M t l p m e p i c p a s t i l l p t l f i n l l c l o r
d e l c u p o a p e 3/4 (72 5 /)

A c s t p a l l u d l e s t e a p o p a c i s a t t p
p t a R F G e m a n c t s a S U A s I t a l e i

S p t o b s r c p t l c l u d n l p p t i
n a t o n l s t e d t e r m n t n a d e p o c d e u l c e t l e n a s a c d
c l o h d r c a r p o d u c t o c a e o b t n c l o r u r a d i n l m
f t n p e b z d e t l a o d l a l s p e t c c a d n c t l
e l z d s t f l b f i c m m

II P d l d t l s l

D i n e t l e n a s c l o r n u s e o b t n d e c t c l o r u r a d e i n l c
n p m f z a p n d a c l o u l t l n a r e u l t d c l o r e t a
c a e p r n p o l z a s e d s c o m p u n n c l o r u r a d e n l s i c d
c l o r h d r c (f i g l b) d p a e a c t l e



T b l 3

CONSUMURI SPECIFICE LA FABRICAREA UNEI TONE DE CLO
RURĂ DE VINIL DIN ETILENĂ ȘI CLOR k

	T	1	2	3	4	5
E a	448	525	510	500-600	500	600
C i	1132	1270	1240	1150-1300	1250	1900
A d i h d						
p e	580	-	623	550-650	580	950

1 F	W Z K y	P B s C i	k R L i d	I C h m l
J	d W S h i l	C V s V	T i d	I C m p l
A J	d R	I D i p m	N Y 1959	
3	Ch m l d l	l sept 1964		
4	Ch m l W k 22	g 1964		
5	H m V i k	3 1961		

La i () t c e s a d t l p t s e
l j m d c a s s f o l o s t d p t c a l i z a t o
n m s t c d e c l o u r m e t a l c e (d e f i e c p r s a n t m o n)

La reac t i o n d e p i o l z a (b) c a e e l o c l i t m p t d d
200-350 C d l l h d l t p d l
d l p n s m p l a d i s t l a e D a c a s e l u c r e a z a l a t e m p e r a t u r a
d e 450-650 C s l a p r e s i u n e a d e 35 a t a r a n d a m e n t u l d e c l o r u r a
d e l l t a j g l 95 /

La f b r c a a u n e i t o n d e c l o r d l s t
d u p d f e t e l e m d f i c a a d u e c e s t u p o c d e d e 500-600 k g
e t l e n a s i 1150-1300 k g c l o L a f i c a e t o n d c l o r
d e l l e z u l t s 550-650 k g d c l o h d c d s u

S t t a o m i l o p f i e p b a z a t p r c d
s t p e z t a t a t b e l a 3

A n a l z a t e c o n o m c s e c o n s t a t a c a a e s t p o e d e u e s t n d c a t
m p n t u m o t l e a e t l e n a r c t l p j m t t e d n l
l c t i l e (100 \$/t t l n) f t d 200 \$/t e t l e)
c a l u l n d l a c o n s u m u l d e s p c f i e m d d 500 k g e t l e s
1250 k g c l o r r z u l t a p e n t t o d e c l o d l c e s a
d t l e v a l o a d 50 \$ f t d e c t l t l n e c e s a
n p o c e d e u l a n t e o r p e n t r t o n a d e c l o u d l d 90 \$

T b l 4

	\$/t	k /	\$/ CV
E l a	100	500	50
C i	60	1250	75
T i	-		125

A a n t j l e s t e n e t i n f o a e a t l e n d a c o n m l m a r
d l o r (1250 k g / t c l o r u r a d n l) s o s t l m a r d c a t
a l a c e s t i n c o m p a t c i l d l l o r h d c (60 \$/t
l r f a t d 38 \$/t c d c l o h d c) a h i z a a t a j u l p c a
i l d e s t i p r o e d u f l o s e t l e e f t

P e t l t l n r a z a S U A n t 103 s i 110 \$/t r i
d t f o b l e p o a t o c o t l 100 \$/t I M e a B t
t l a e c m c a l z a l 110 \$/t

P e t l c i r u l S U A e s t e t r e 55 s 66 \$/t a i n c a l c l e
f s t l t l 60 \$/t

C o t l m t l o p m p n t u f b t d l
d n l p a e s t p o c e d u r e l t a d d a t e l p z n t t
t b e l a 4

U t l z d p e d l t l s c l o r c l o a d l z l t
j u g e n f i l l p o x m t 160 \$/t d p e t d s t
m a m e d c t c a z l a t p r n p o c d u l t l n s a c d
l o h d c

T o t s p o c e d e l e t l n s l e s t e i t d e n t a t e
t r l e n t m p e p o c d e u l c e t l e n a s a c d c l r h d c s t e
s t t o n r E p l c a t i a s t e s m p l a L a p o c e d u l t l e n a s c l o
l a f i c a e m o l d l r a d e n l e z l t a s u n m o l d c i d c l o
h d c A t f e l d n c l o l f o l o s t n m a j u m a t a t e f l r g a s m
c l o u r a d e l r e l t a t a r c e a l l t a j u m a t a t e s e d e g r d e a z a
l a c d c l o r h d r c r e z d a l

I n c t c n d t r u p e r a e a c l o r l u d n c d l l o h d
d s u s r e c l r e l u i n p r o c e s o n s t e n f a p t e x t e m d e
m p o t a n t d e t m n a n t n f i n t e o n o m c a p r o c e d e l l

L a e c u p e r a a l o l d n c d u l c l o r h d c d e s e u a f o s t
e c t l z a t p r o c d e u l D e a c o n c a r e c o s t i o d r e a c d l u
l o h d c d p a r e a c t a



S p e d e o e b r d e p o c d e u l I s t t u l f r a n c e z a l p e t o -
l l i (I F P) n c a e o d e a a c d u l u c l o h d r c s e f c e
a m e s t e c d e a c d a z o t c s a c d s u l f u r i c p r o c e d e u l S h e l l a d u c e o
m o d i f i a r e s e n t a l a p o c e d u l D e a c o n p n u l z r a a c d l u
l o h d r c g a z o s u a e i s t t f i d z a t s a u n c a t l z a t o r
d e m a r e f i e t a c a r e o s t a d n c l o u r a c p r o a s a m e s t e c a t a
c u a l t e l o r u r m t a l c A s t f e l s e o b t n u a m s t e c d e 48 /
c l o r 48 z o t s i 4 / o g n (n g r e t e)

P r e z e n t a a z o t u l u n a f e c t e a z a r c t a R e a c t i a d e o x d a r e
p r i a c e t p r o c e d a e l o c l a t e m p e r a t u r a d e 350-400 C
s e o b t c o n e s e d 74-78 / l a f i c a e t e c e r e

Cl

33 \$/t

60 \$/t

i

mat ju

care se r

m d

fi ea

d cost c

s a c d c

P

m t p

l p r o c e c

Calc

d l

50 030 t /

m t 40

F b

d p d e

s m a l

p r e c u m

c o d i t u g

l l s

t a b e l e 5

l a d f i t

s i c l o r u l

o d t l

U m

c l o r u l u s

c l o r u l u r

d e s c a d

d e c t a

d e c t a s i

I f i g u

l l s s 6

r z u l t e

a c e s t o r a

III P o c

Ac s t j

d u p r o c

l o r h d c

Acid l

i n l o c s a

n e c e s t c h

d n c a r d

COSTUL PREȚUL

A d \$
l h
d n \$/ un

40 2.

30 18

20 1

10 6

Ob
s 620 kg

Clor de vinil
33 \$/t
60 \$/t

În aceste condiții din clorul folosit ca materie primă aproximativ 60 \$/t se folosește pentru obținerea unui preț de cost de 33 \$/t. Dacă prețul clorului este de 60 \$/t, atunci prețul de cost al etilenei este de 46 \$/t.

Prin urmare, costul etilenei este de 46 \$/t. Dacă prețul clorului este de 60 \$/t, atunci prețul de cost al etilenei este de 46 \$/t. Dacă prețul clorului este de 60 \$/t, atunci prețul de cost al etilenei este de 46 \$/t.

Fabrica de clor de vinil produce aproximativ 1000 t/an. Dacă prețul clorului este de 60 \$/t, atunci prețul de cost al etilenei este de 46 \$/t. Dacă prețul clorului este de 60 \$/t, atunci prețul de cost al etilenei este de 46 \$/t.

În figura 2 sunt centralizate grafic prețurile date în tabelul 5 și 6 pentru acetilena și clorul de vinil.

III Prețurile de clor

Acetilenă este o materie primă pentru clorul de vinil. Dacă prețul acetilenei este de 120 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 151 \$/t.

Dacă prețul acetilenei este de 110 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 146 \$/t. Dacă prețul acetilenei este de 100 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 141 \$/t.

Tabel 5

COSTUL UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL LA DIFERITE PREȚURI ALE ACETILENEI ȘI ACIDULUI CLORHIDRIC, \$/t

Acetilena \$/t	Clor \$/t	Prețuri acetilenă \$/t					
		350	300	250	200	150	100
		158	134	112	90	68	45
40	25	225	201	179	157	135	112
30	18.5	218	195	173	150	129	106
20	12.4	213	189	167	145	122	100
10	6.2	206	182	160	138	116	94

Obiectiv: Calcularea prețului de cost al clorului de vinil pe baza prețurilor acetilenei și acidului clorhidric.

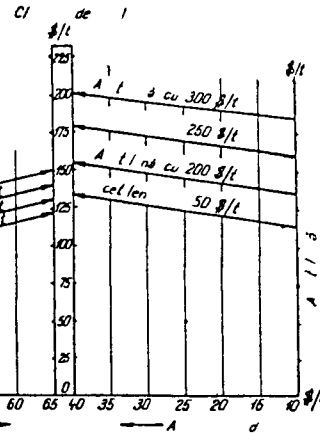
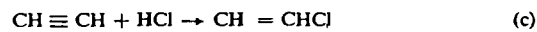
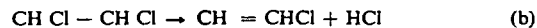
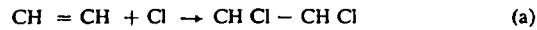
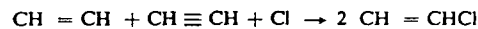


Fig. 2 Costul clorului de vinil la diferite prețuri ale materiei prime

Reacția principală este secunda acestui proces:



Reacțiile ar putea fi centalizate într-o singură



Să presupunem că costul acetilenei este de 120 \$/t. Dacă prețul acetilenei este de 120 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 151 \$/t. Dacă prețul acetilenei este de 110 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 146 \$/t. Dacă prețul acetilenei este de 100 \$/t, atunci prețul clorului de vinil este de 141 \$/t.

Tabel 6

COSTUL UNEI TONE DE CLORURĂ DE VINIL LA DIFERITE PREȚURI ALE ETILENEI ȘI CLORULUI, \$/t

Clor \$/t	Etilena \$/t	Prețuri etilenă \$/t					
		120	110	100	90	80	70
		151	146	141	136	131	126
65	82	151	146	141	136	131	126
60	72	145	140	135	130	125	120
55	69	139	134	129	124	119	114
50	62	132	128	121	118	112	108
45	56	126	122	115	112	106	102
40	50	120	116	110	106	100	96

Obiectiv: Calcularea prețului de cost al clorului de vinil pe baza prețurilor etilenei și clorului.

Tabel 7

	T	SBA	URSS	C \$/	Co pe 1 CV
E i a	224	330	320	100	33
A i	208	210	230	200	21
Cl	568	630	750	60	37.8
					118.8

1 C m l i l i pe l g l d l a d
1 500 kg b a d i 500 k p b a d l a
2 Ch m l d l i 1964
3 H m V i k 3 1961

Pentru aceasta pa e ext em d ind cat p ocedul SBA (Soc et Belge de l Azot) care pe baza de materii p me petro l e sa d g ze t ale du l f bica ea con mit nt att t l t s t l P c st p oced n m t s NOC (de m e ca p o n e de l m t a p ma folost - Naphta O ygen and Chlor e) este posibil ca portul ace tle t l n ca l m t za t l t f i l c l t o es p n z at con mur lo spec fice Alt antaj l acestui p ocedu este ca s pot folos s etle a s i c tlena d luate nemaifi d n sa p ea s p fca ea lo

A t p o c d e c m b n at of r s po b l t ea f b r car i altor prod se d ntre ca e m n i o n a m in spec al t clo etanul s clo op l

D p p e l sp l i t lo soc t t i SBA [3] st l clo i de l l t e p r n cest p o c e d e este cu 18/ ma scazut decit p p o c e d e u l ca e necesita sep ra ea acetilenei d t l s 10/ m m f a d p r o e d u l p r i a e fab ca c t l d n m t s t l d n b e n

Co s m i l e spec fice de materii p r m e p e b za proc deulu m i t s t d t e p t o t d lo r a d e n i l n tabel 7

IV P e d d l r a e

O lo t p i c a t a d m l t d s t h m ca la f b f o l l p o l o r a e a b n z l d p p o c e d e I R sch g C a c e e s t o s t e a p l c a r e a e s t u i p r o c e d e s l t l A d l l h d c s t d t d u p a m t o d D e a c l l l t t r a e a t e t l A c e s t p o d s t e f o l o t S U A d p t r u f i m D o w C h m c a l M o n s a n t o G o o d c h s D u P o n t c e s t a u l z i n d o c l o r a e a m e t u l p t r u o b t i n e a d e h d o c a b u i c l o u r a t e

I dom u l o c l o u a i l l t m n i s a f c t p g e s m p o r t

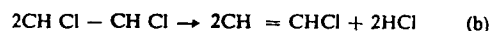
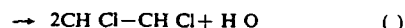
Concern l Dow a real zat o modifcare a procedului Deacon pent r g e e a c l o l u d n a c d l o h d i c d s e

C l l l f t e d p c l i s t c o l D w C h m c l t m l t d 70/ d l e a l l l g l d c a c l l t 60 \$/t d u l l h d c p o t f i s o c t t l 38 \$/t C o s t l l l r e c p t d n c d c l r h d c r e i S U A l a 27.5-33 \$/t

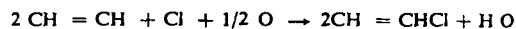
Soc t tea M n s t e a l z a t o c l o t t f i d z a t s f l s i o g n n l o c d e A e a s t a p b b i s p e n t f a p t l c a s o c e t a t e a p o s e d a s i s t a l a t i i d e o g e n p e c a r e i l f o l o s e s t e l a f a b r i c a r e a a c e t i l n e i p r i n m e t o d o d p t l l (p o c e d l B A S F) C t l g l p e t t d e c l d l s t d e 10-14 \$/t

a O x l a a p b a z d t l

Acest procedeu realizeaza o s m p l f i c a r e m p o r t a n t a (fig 3 a) care se poate s c h e m a t z a i n e a c i l



A d l c l o h d r i c z u l t t s e o d e a z a d p p r o c e d u l D e a c o n s e r e c l a a s i n c i t r e a c i l e s e p o t e z m a t f e l



I cest fel f c e o r d u c e r e l a j m t t e m l d c l o f o l s t p o c e d l t l s c l o e t o e a c i e d e o g N r z u l t a d c l o r h d d e s e C o n c e n u l I C I r e a l z e a z a p e n t r u f b r c a e a c l o r d l p o c d l o l r i n c a m s t e c l t l d l h d r c t i p o r t 12.2 l

P o d e l c o n s t t o s g a t e a p t c a o d e a c d u l u l o h d c l c l o s e f a e p n m e t o d D e a n m o d f i c a t C a t l z a t o u l n o u f o a t a c t i o m p u s d c l u r p s a s c l d e p o t a s p p o t d d t m t

C o m p z t g z l o c a l t d s t s d t l d e t e o g a a o n t u l d e c l o r u a d e n l s t e d m 61/ R s t l s t c o m p d n t t t m c d 12 d c l t a n 12 d l t l l o d e e t l t l t p l l t l

28.5/ m s t d x d s b o i d d e b o n l e s t p e n t o n s t l t e d 50 000 t/ n e s t e p e b z a p o c e d e u l I C l d e 63 m l \$ S o c o t n d e t l n a l a p r e t u l d e 100 \$/t a c d u l c l h d c l a 38 \$/t c l o d e n l j n g l p r e t l d 138 \$/t

U l m t m p o t i n t n e c o n o m t a t e a c e t p r o c e d e e s t e c o s t u l r e c u p e r a r i c l o r u l u i d a r p r e t u l f i n a l a l c l o r u r i d e l e s t e c o m p b l c c e l o b t n t p p o c d e l S h l l

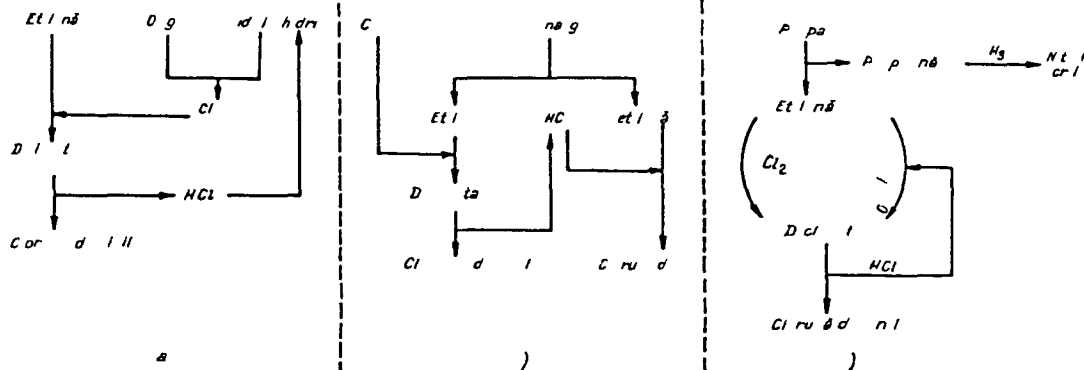


Fig 3 Pro dec de oxclor e

- p d I C l d l a d l h d s b - p d I K h d b e a g s l - p o c d l G o o d h d p r o p

Tabel 8

PREȚUL DE COST AL CLORURII DE VINIL FABRICATE PRIN DIFERITE PROCEDEE \$/

E m l r e j l d o s	C l d r a t	A l d d		E p e (		M		O			
		kg/		\$/ CV		kg/t		ICI		K reh	
		kg/	\$/ CV	kg/t	\$/	kg/	\$/	kg/	\$/	kg/	\$/
E l i a	200	50	90	—	—	2	2	—	—	—	—
E l i h d	00	—	—	500	5 0	330	33 0	750	75 0	—	—
Cl	38	620	23 6	—	—	—	—	730	27 6	—	—
Be a g e a	60	—	—	1 250	75 0	630	37 8	—	—	710	2 0
O	25	—	—	—	—	—	—	—	—	960	24
D r s h m l	33	—	—	—	—	—	—	—	2 0	10	13 5
Cl T l	—	—	113 6	—	125 0	—	112 8	—	104 6	—	79 5
Cl p e	30	—	—	560	—16 8	—	—	—	—	—	—
T u l m p m	—	—	113 6	—	108 2	—	112 8	—	104 6	—	79 5
U l i a t	—	—	22 0	—	15 0	—	14 0	—	8 5	—	2 6
M p e a t i t j	—	—	8 3	—	5 3	—	8 5	—	5 5	—	9 0
A m r i a	—	—	11 0	—	6 5	—	12 5	—	19 8	—	16 8
C f l	—	—	155 2	—	135 0	—	147 8	—	138 4	—	117 9

În prezent ICI s-a fabricat pe baza procedeului BASF din acetilena dar a trecut pe benzina grea și se poate utiliza și brevetul procedeu japonez Ku eha.

Așadar ICI v-a să se realizeze și antajul p o c d e l i BASF c u j u t o u l c a r u se realizează și d z o l a n t c l o u a t și antajul p o c d e u l K r e h a d a f o l o s c a m a t e e p i m b e n z i a g e a

b o l a p b z d b e

Un nt es deosebit p t u s t p o c e d s m n f e t p e c l J p ș se ap e c a z a c a p e b z a u e n t e c t p o c d e K h s e a p t e a p o d u l o u r a d e n i m l t m f t l a p r i u l d 110 \$/t i c a d u g n d e c o s t l p o l m e z a d 66 \$/t a e u l t a p o l l o r a d e n l l a p e l d 176 \$/t

P o c d e u l j a p o e z K u h a m t o S B A p e c u p e s p c l i d e o s e b t P r i c a c e a b e z se ob ț n e u n m s t e c d a c e t l e a ș i e t l e n (20 / m o l m e) r s t u l f i d h d o g m t n o d ș b o d d e b o (fig 3 b)

A m i c l d g e t e t e c t t u n e a t d e h d o c l n u e n d c t l n r e c ț o n z a c a i d u l c l o r h d r i c g a z o s r e z l i a t l a p i r o l i z a d i c l o r e t a n u l u i C l o u r a d e u n i l o b ț n t a e s t e s p a a t a p n s p a l e d o l a n t a r e s t l d g a z r a m n d u p a c s n d p r i a t c t l n a — d e c e t l n ș g a z e l m e t e — t r e c m a i d e p a r t e ș r e a c ț o n e a z a i f a z a l c h i d a c u c l o f o l o s i n d c a t a l z a t o r d e c l o r a f e c a d z o l a t a i n d c l o r e t a n A ș a d a r p e l g c l o r u a d e v i n l d a c t i l n z u l t a ș i d c l o t a n c a l a n d u l s a u p r n c r a c a r e d c l o r r d e v i l ș i a c d

clorh d r c c r e d p o d a e s t e t m i s i n c u i t s b f o m d e c l o r

R g l a e a a m t e c u l d c e t l n a ș e t l i a s f a s t f l m e i t s s e e t e p r o d ț a s a c o u m l s u p i m t a d e c d c l o r h d r i c

P o c d e u l K u e h a e d e o s b ș t e d p o c d l S B A p r n f p t l c a n p m u l p o c d e r e a c ț a s e d e s f a ș o a a i n f a z a l i c h d r i n a l d o l e a — i n f a z a d p o r A c s t p o c d e j a p z a f o t p u s l p n c t d e c a t R s e h A s s o c i a t i o n o f P l y m ș K r h i m p c C h y o d a C h e m i c a l E n g n g & C o n t u t i o n C o Î n p r e z e n t l a N a k o o e s t e n f n c ț u n e o i n s t a l ț c o c p a c t a t e d 30 000 t / a n c a r e a c o s t a t f a a t e r e n ș i l r a a l a e 59 m l \$ i a o a l t a t l ț u o c p t t d 60 000 t r e s t a n e s t ț d 87 m l \$

L a p ț a l m t e l o r p m e d 25 \$/t b e a ș 60 \$/t c l p e n t o n s t l ț e c u o c a p a t t d e 30 000 t / n c o t l c l r d n l s t a p t l 134 \$/t n i m p l i t l ț c o c a p c t t d 60 000 t / a n l d i 123 \$/t i a l a p c t a t e d e 120 000 t / n a r r e n l u m a 118 \$/t

T o t l a a c e s t c a p t o l t r e b u e m e n ț n t a ș r e a l z a e a f c t a d s c t a t e a B F G o d r h C h m c a l s r e p ș t p r e d e u l d f b e a l r i d n l p e b a z a d c t l n a d c a b d ș a e o s t u ț o i s t l a t e d e m p c t t l C a l r i C t y c a r e v a n t r a i n f u n c ț u n e a n u l t o r ș i a c o s t a 25 m l \$ I n s t a l a ț a e s t e u n d e a r a t c o m p l e p e t r c h m c n c a c l o u d n l a f b r c a a t t p e b z a p o c d u l i e t l ș c l o c t ș p r n o x c l o u a r e a e t l e n e C e a c e e s t e n o u e s t e f p t u l c a c e a s t a p r o d u c ț e e s t e c o n j u g a t a ș i c u f a b r c a e a n i t r i l u l u a c r l c f o l o s i n d u s e a s t f e l p r o p i l n a c a e r e z l i a o d a t a c u t i l n p r i n c r a c a r e a p r o p a n u l u i C a p t t e a e s t e d 100 000 t e t l e n / a n 240 000 t d c l o e t n / n 160 000 t c l o u d e v i l / a n ș

Tabel 9

PREȚUL DE COST AL CLORURII DE VINIL \$/

	I A l i a ș d		II E l i n a ș l	III M e c i a l		S B A d b e a	O i a		
	l h d			ș i a			I C I	K h	W l f
	d b d	p e h m a		d b d	p e h m a				
M p m e	159 0	113 6	108 2	134 0	111 8	67 0	104 6	79 5	74 0
U l i a t	112	22 0	15 0	17 0	14 0	11 2	8 5	17 6	12 0
M p e a t i t j r e	7 0	8 3	5 3	10 0	8 5	8 4	5 5	9 0	3 5
A m r i z a	13 5	11 3	6 5	20 0	12,5	23 6	19 8	16 8	25 8
P ș d e	190 7	155,2	135 0	181 0	146 8	110 2	138 4	117 9	115 3

P ț i l m l p m l i d ț \$/

i a d b d 300 i a 100 d i h d 38
i a p e h m a 200 l 60

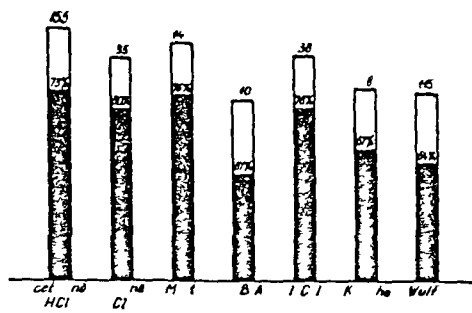


Fig 4 Po d m t lo p m p t l d st
l n t d lo d n l

18 000 t n t l l / a C care d lo t l la cl r d
v n l s e f e d p p r o c d l F r b w k e H e c h t A G P o c e
de u l s o l o s t e s t e r e d a t n f i g u r a 3 c

V C m p r a e p d l

D p a c a s t a p e z t a e s u m a r a p n p a l l o r p o c d e e
d e f b e l o d n l o o m p l d e n p b l a
s n e c r a l n t a b e l a 8 u f o s t c n t r a l z a t e d t l p e n t r u f i e c a e
p o e d m e n s o n a t s p r e a s e p u t e a f c e o d e s f a s u r a r e c o m p r a
t a a p e t u l d e c o s t l c l o r r d e n l

P n t u s u a o m p a a t p t u r l e m t e r l o p m l u a t
n c o s d e a t s t e c e l o b t i n u t i n i n s t a l a t d e m r e c a p c i t a t e
i n t u c i t t e n d n a s p r e o s c d e e a p r e t u l m a t e l o p r i m e
s t e b l P t r l s n t g e r i c l d p e p a m c a n
a c o l o n d d f e n t e l d p r t d n S U A s c l d n t l
E u r p a f o s t m a m a r e l e u f o s t u s o r d e p l a s a t e s p p r e t i l
e o p e E s t e d e n t c a p e t u c a d f r i e l d a t e d n p o c s e l e
t h n o l o g c e n l z a t s a f i e f a c u t e c o m p a r a b l e p t u i l m t e i
l o p r m e a f o t l u a t e a c e l e a s p e n t t o a t p o d l e d e s
s s l e i d c a t p e n t u n e l p o e d e e p e t u d f e r t e

D i n a n a l z a t a b e l e 8 r e z u l t a c a l a p o c e d e e l i n c a e s e
s o l o e s t e c a p u c t d e p l e c a r c t l a f i p n t r t e a g
c a t t e d c l a d l l t t (p o c d l I) f i n m n
p t e (p o c e d l I I I) o s t l c l r d e n l z l t a t e i z a
t r e 1 4 7 s 1 5 5 \$ / t n t m p e l p o e d e l d e o x c l o r e
(I V s I V b) p r c m s l a p r o e d e l p e b a z a d e e t l e n a u
e c p l o l d i n a c i d c l o r h d c d e s e d p a m t o d a
D e a o n m o d f i t d S h e l l c o t u l c l o d n l z l t t
e s t e m c a u t (1 3 5 - 1 3 8 \$ / t) P o c d u l K u h o f a c l o r r a
d e n l l u n p t s m a i s c a z u t d a t b u n e a v u t i n v d e r

f p t l l l l f o t f t p t t l t cap
t t e d 1 2 0 0 0 0 t / c a n p z e n t c i u s t a p e t
t l t e d 3 0 0 0 0 t / a n c t l c l o r d l a f i d
1 3 4 \$ / t p e t p o p t d e c e l e r e z l t i p n c e l l t p o c e d e e
p b z a d t l

I n t b e l a 9 s t e p z e n t a t a o s i t a t e c e n t r a l z a t p u t i n
d f e r t a d e c e a d i n t a b e l a 8

C t u l m t l o p m t t o t l z a t t g l
s i s t e d p t r p r o c e d e e l i n c a r e t e r v n e c a
m a t e l e p r i m a a c e t i l e n a s i a r n t a i n c a r e a c e t i l e n a p o v i n e
d n c b d m p t c t l p t o c h m c a E t s d
o b s a t d f e t m c e s e e f e c t p t l d c o t l i
r u i d n l n z u l e t l e d n c a r b d C h s c z u l c d
a c e t i l e n a e s t e o b t n u t a p e t r o c h i m c c l o r r a d e l e z l t t
p m a m p d e c i t t u c c d s e p o s t d e l t l
T t e a t t b l m t t s p d e l S B A s
W l f p b z a r d p c m d e r e l t c l o r d e
v i n l l a p e t u f o a r t e a p r o p i a t e d e c e l r e z u l t a t p r p r o c e d l
K h

C a l l l m t f c t S U A p u t s t l t
s m m a r (a p c a t a t 9 0 0 0 0 t / a n) a r a t a c a a c e t l e n a p e t r o c h
m c a p o a t e f i c o n s i d e r a t l a 1 7 8 \$ / t s i i n a c e s t c a z c l o r u d e
l z l t a t a j u g l n m 1 3 6 \$ / t f t d 1 2 7 \$ / t c e a
r l t a n p o c d u l d e o c l o r a r a e t l (c u t l n l a
p e t u l d 9 0 \$ / t) s i f f a d e 1 3 4 \$ / t c e a o b t n u t a p i n p r o c e d u l
c o n e n o n a l d e c l o u r e a e t l e n e i c u r e c u p e a e a c l o u l

F a t d n l p e d c a a p t p t f b r c a e
l r i d e l n e s t e s u p r n z a t o r f a p t l e a p r e t u l p l c l o r r i
d l a s c z t d l a 7 7 0 \$ / t n a u l 1 9 5 5 l a 4 1 0 \$ / t i n a n u l
1 9 6 0 s i l a 1 7 7 \$ / t l a i n c e p t u l n l 1 9 6 5 c u t e d t a d a
s a d e a n c o n t n

B b l

1	I	E	pe	Ch	m	I	N	5	11	20	m	r	i	1964	p	15	6
		136	21	g	1964	p	27	6	139	11				1964		30	6
		156	8		1965	4	7		158	22				1965		26	
2	I	Ch	m	I	W	k	94	24	13					1964	p	65	94
																34	22
3	B			F	R	p	i	I	C								
		1963	I	H	d	P	&	P									
		1964	p	140-142													
4	I	H	d	P	&	P	I	R	f	43	9			1964		290-298	
5	I	Ch	m	h	I	d					3			1964		94-95	
		4	d	1964		131-133											
6	I	Ch	m	E	N	w	42	31	3					1964		102-133	42
		28	se	1964	p	86											
7	I	B	Ch	m	E	9	8	1964	p	502	504						
8	I	Ch	m	P	E	g	46	1		1965	p	2					
9	I	O	I	d	G	J	162	42	13					1964	p	118-119	63
		15	f	b	1965	56											
10	I	Ch	m	I	A	91	1	3	3	6				1964	p	899	
1	I	I	d	I	E	k	m	e	s	k	L						
2	I	Ch	m	h	I	d	16	6						1964	p	406-408	
3	I	Ch	m	c	a	I	d	J	1154	5				1964	p	809	

V Z

UT

U t l

t a a m e

p e m

P b l

i n s t a l a t i

d m n l

E s t

p o b l m a

a p i d

i n t n s

F g u l

l c e l c u

p o d c e r

p o t u t l

t l c a l

P r t

b o b t e

z n t c i r c a

S s t m

b a z e z a p e

c a l p n

c a e m

e s t d p o

D c

a p o r z a t

b o b d

c o n j u r a t o r

b t e d e s o

c e a v

g e r a t o

g a z e l e d e

s c u a j u t

l 6 s

t o r u l

O n s t

s o r b t i e

s c h m b t o

c u o p e

a n d o s

p o m p a s p e

I n c a l z i r

m o a c l

s u r s a d e c a

d u c a c a l d u

l z a r e a f r c

u n e k c a l

c r c a 2-3

A c e a s t

d e o s e i c

A g e n t u

a c e s t o r t i p

r f r e s t

p r e s u n i

OCC 014199

OCC 014200

Table I Values and Sources and Thermodynamic Data Used in Establishing Eq. 3

Compound	State	ΔH _d ²⁵ q ₂₅	ΔH _f ²⁵ cal/mole (I)	Reference
HCl	Gas	ΔH ₂₅	-2.063 kcal/mole	3
HCl	C	C	6.70 + 0.00084T cal/mole (I)	3
Vinyl chloride	Gas	ΔH ₂₅	8.072 kcal/mole	4
Vinyl chloride	Gas	C	5. + 0.0744T ^{1/2} kcal/mole (K)	4
1,1-Dichloroethane	Liquid	ΔH ₂₅	-36.4 kcal/mole	5
1,1-Dichloroethane		ΔH ₂₅	7.3 kcal/mole	5
1,1-Dichloroethane	Gas	C _P	7.3 + 0.0359T cal/(mole K)	6

first type involves a bridged carbonium ion and the second a four center reaction requiring a high degree of molecular orientation. Because of the relative slowness of the catalyzed reaction the latter mechanism was considered to be primarily responsible for the formation of the 1,1-dichloroethane.

A least-squares analysis of eq 2 for data at 215 F wherein partial pressures were taken to be numerically equal to activities gave a value of 17.5 for K . Application of the van't Hoff equation with appropriate thermodynamic data³⁻⁵ cited in Table I gave the following equation for K as a function of temperature in K.

$$\ln K = 8.096 + \frac{1}{1.987} \times \left(\frac{14.135}{T} - 4.900 \ln T + 0.005400T - 21.09 \right) \quad (3)$$

For a temperature of 27, eq 3 gives a value for K of 3277 or 3280 to three significant figures. The previously noted values of 680 and 22 are significantly different. Related free energy changes for standard state condition are ΔG° would be expected not so strikingly different. At 25 the standard free energy change is -4.80 kcal for a value of K of 3280 -3.96 kcal for 680 and -1.83 kcal for 22.

Further experimental work on the rate of the reaction shown in eq 1 gave values of K at 164 and 299 F consistent with eq 3. Not too many runs were made at those temperatures so that no statistical analysis of the data was made. In a typical run at 164 F the value of K by experiment was .0 compared to a value of 93 from eq 3. At 299 F a typical experimental value of K was 2.0 compared to a computed value of 1.8.

Acknowledgment Grants from the Shell Companies Foundation and F I du Pont de Nemours and Company supported the studies on the kinetics of the reaction

between hydrogen chloride and vinyl chloride. Their assistance is gratefully acknowledged.

(7) J R Lacher H B G tti b d J D l T ns F ad y
Soc 58 348 (1962)

Molecular Motion in the Solid

Hexamethylbenzene-Chloranil Complex

by J E Anderson

BUT Phone Laboratories, Inc. Murray Hill, New Jersey 10371
(Received August 11, 1966)

Harding, and Wallwork² have used X-ray technique to determine the crystal structure of the solid complex formed by hexamethylbenzene and chloranil tetrachloroquinone (Cl₄O). In the course of this structure determination a number of features were observed which suggested the presence of molecular reorientation. The existence of rotational degrees of freedom in this crystal would not be surprising. Anderson³ has demonstrated two vibrational reorientations in solid hexamethylbenzene. On the other hand nuclear quadrupole resonance studies on chloranil indicate the absence of chloranil reorientation at least on a time scale comparable to 10⁻⁷ sec. The observed ¹³C NMR line width. In this paper we report studies of the proton nuclear magnetic resonance in the solid complex. Measurement of the nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation time clearly reflects the motion of the

- (1) S f L t n t d M to M 481 l
() T T H d g d (W l l m 8
(3) E R A d J Chem Fhy 18
(4) () D C D glas has 32 18 t C l l so
(p l l u s h d r e l t) has t e r d w i l e s t
f s M s e p e t T l e p r t d r e f d w
a s u d t h

CHEMIA STOSOWANA, Series A, 10 #1, pp 79-92 (1966)
1A 79 (1966)

INVESTIGATIONS INTO THE KINETICS OF VINYL CHLORIDE SYNTHESIS
FROM ACETYLENE AND HYDROGEN CHLORIDE IN THE PRESENCE OF INERT GAS
I VINYL CHLORIDE SYNTHESIS UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

(summary on page 92)

Zdzisław Czarny

Zdzisław CZARNY

BADANIA NAD KINETYKĄ SYNTYZY CHLORKU WINYLU
Z ACETYLENU I CHLOROWODORU Z ZASTOSOWANIEM
ROZCIENCZONYCH REAGENTÓW
I SYNTEZA CHLORKU WINYLU POD CIŚNIENIEM
ATMOSFERYCZNYM

Zakład Naukowo-Badawczy Zakładów Chemicznych Oświęcim

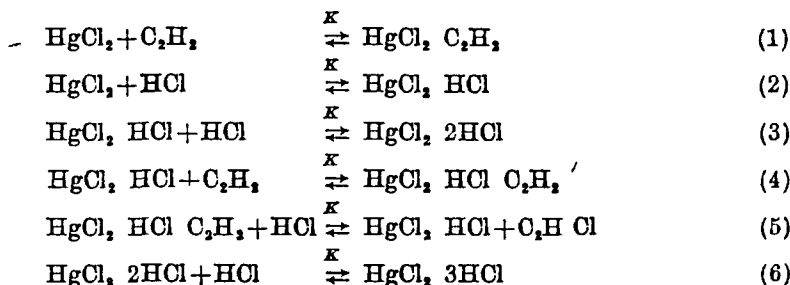
Wpłynęło dnia 29 V 1964 r

Badano wpływ temperatury, ciśnień parcyjnych substratów oraz stosunku molowego [HCl] [C₂H₂] na stopień przemiany acetyleny do chlorku winylu. Wykazano, że kontrolujący etap reakcji zależy od warunków syntezy.

Изучено влияние температуры, парциальных давлений компонентов и мольного отношения [HCl] [C₂H₂] на степень превращения ацетилена в хлористый винил. Установлено, что стадия, контролирующая скорость реакции зависит от условий процесса.

There was examined the influence of temperature, partial pressure of substrates and molar ratio of [HCl] [C₂H₂] on the conversion degree of acetylene to the vinyl chloride. It was shown that the controlling stage of this reaction depends on the conditions of synthesis.

Synteza chlorku winylu, należąca do mających duże znaczenie przemysłowe grupy reakcji addycji różnych połączeń do drobiny acetyleny, była i jest przedmiotem licznych studiów. Badania nad mechanizmem tego typu reakcji wskazują, że przebiegają one poprzez wytworzenie pośrednich połączeń kompleksowych katalizatorów—substratów reakcji [1-12]. W przypadku reakcji syntezy chlorku winylu jako katalizator stosuje się zazwyczaj układ HgCl₂—węgiel aktywowany. W układzie tym decydującą rolę odgrywa HgCl₂, przy czym mogą tworzyć się następujące połączenia z acetylenem i chlorowodem [7]:



Przek
C

420 1 57

Zależnie od założenia, która z wymienionych wyżej reakcji limituje szybkość powstawania chlorku winylu oraz jak wpływają uboczne możliwe reakcje i powstający produkt na jej szybkość, wielu autorów dochodzi do różnych równań kinetycznych [4, 7, 9, 13], zgodnych z ich wynikami eksperymentalnymi. I tak np. według [7] limitującym etapem reakcji jest etap (5) a szybkość reakcji wyraża się równaniem

$$V = K_5 \frac{K_4 P_{C_2H_2} P_{HCl}}{1 + K_3 P_{HCl} + K_4 P_{C_2H_2}}, \quad (I)$$

gdzie V — szybkość reakcji, K_5 — stała szybkości reakcji (5), K_3 i K_4 — stałe równowagi reakcji (3) i (4) oraz P_{HCl} i $P_{C_2H_2}$ — ciśnienie parcjalne substratów

Przy $P_{C_2H_2} < 0,25$ Atm wielkość $K_4 P_{C_2H_2} \ll 1$ i wtedy równanie (I) przyjmuje postać

$$V = K_5 \frac{K_4 P_{C_2H_2} P_{HCl}}{1 + K_3 P_{HCl}} \quad (II)$$

Z równania (II) wynika, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do ciśnień parcjalnych substratów, zależy jednak również od stałej równowagi reakcji (4) oraz jest hamowana nadmierną adsorpcją chlorowodoru (3), w wyniku tworzenia się kataltycznie nieaktywnego kompleksu $HgCl_2 \cdot 2HCl$

WESSELHOFF, WOODS i SMITH [4] w podobnie wyprowadzonym równaniu

$$V = K \frac{P_{C_2H_2} P_{HCl}}{[1 + K_{HCl} P_{HCl} + K_{VC} P_{VC}][1 + K_{C_2H_2} P_{C_2H_2}]} \quad (III)$$

uwzględniają hamujące działanie silnie adsorbowanych tak substratów, jak i produktu reakcji zakładając równocześnie istnienie na powierzchni katalizatora dwóch rodzajów centrów aktywnych (na jednych następuje adsorpcja chlorowodoru i chlorku winylu, na drugim adsorpcja acetylenu)

Niezależnie od tych prac badania technologiczne i praktyka przemysłowa doprowadziły do bardzo zbliżonego w większości krajów modelu wielkoprzemysłowej syntezy chlorku winylu [14]. Cechą charakterystyczną tego modelu jest dążność do uzyskania w jednym przejściu praktycznie biorąc pełnego przereagowania acetylenu. Cel ten osiąga się przez zastosowanie nadmiaru chlorowodoru (około 10 % mol) w stosunku do acetylenu, wysokiej temperatury w strefie reakcji (od 150 do 200 °C) oraz wysokiej warstwy katalizatora. W opisanych warunkach szybkość reakcji syntezy na aktywnym katalizatorze jest tak duża, że nie ma ona możliwości odbioru ciepła ($\Delta H = -26$ Kcal) [15] decydują o stosowanych obciążeniach a tym samym o produktywności uzyskiwanej wydajności chlorku winylu.

Osiągnięcie pełnego przereagowania acetylenu w kierunku chlorku winylu jest szczególnie ważne w przypadku zastosowania do syntezy rozcieńzonego acetylenu (otrzymanego np. z polspalania metanu lub kłusowania węgłowodorów) zmniejszającego znacznie koszty produkcji chlorku winylu [15].

W mniejszym wstępie przedstawiono badania nad wpływem różnych czynników jak temperatura ciśnienie parciowe substratów oraz stosunek molowy HCl C_2H_2 na wielkość przebiegu reakcji acetyleny rozcieńczony azotem pod ciśnieniem atmosferycznym Oprócz patentów [16-23] można znaleźć tylko niewiele publikacji dotyczących prac nad syntezą chlorku winylu z rozcieńczonych substratów [24-28] W publikacjach tych zajmowano się jedynie wpływem na stopień przemiany acetyleny obciążenia katalizatora, częściowo temperatury oraz rodzaju katalizatora i gazu syntezowego

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1 KATALIZATOR

Wszystkie doświadczenia przeprowadzono na typowej próbce katalizatora przemysłowego Skład chemiczny katalizatora był następujący 10,7 % HgCl_2 , 16 % H_2O reszta węgiel aktywowany Granulacja cylinderki o średnicy 3 mm Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosiła 450 m^2/g

2 APARATURA DO BADANIA AKTYWNOŚCI

Syntezę chlorku winylu z acetylenem i chlorowodorem prowadzono metodą przepływową w szklanym reaktorze długości 1 m i średnicy 10 mm otoczonym izolowanym płaszczem szklanym (średnica 22 mm) Płaszcz połączony był z ultratermostatem wypełnionym gliceryną Budowa reaktora oraz szybki obieg gliceryny zabezpieczały przed przegrzaniem w czasie syntezy Wysoka wartość kontaktu była konieczna ze względu na strefowy przebieg reakcji poza tym zapewniała dobre wymieszanie substratów Schemat aparatury oraz jej dokładniejszy opis przytoczono wcześniej [29]

3 SUBSTRATY

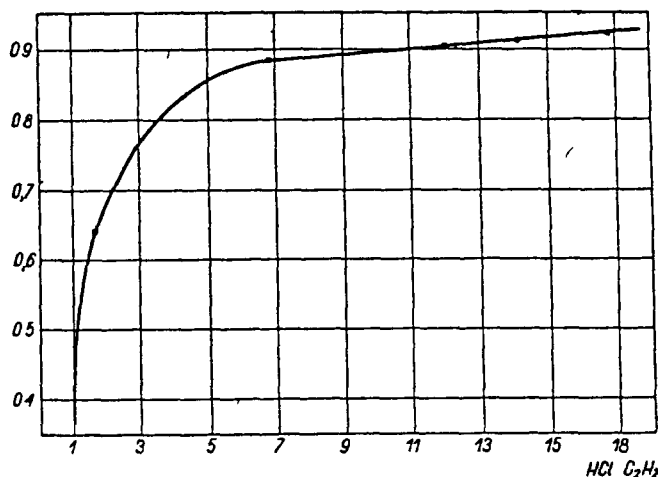
Stosowano techniczny acetylen, który poddawano jedynie dodatkowemu suszeniu nad zelem krzemionkowym Śladowe ilości związków siarki i około kilkadziesiąt mg/m^3 związków chlorowych (w przeliczeniu na Cl_2) oznaczonych w stosowanym acetylenie za pomocą lampy Voigta nie powodują widocznego spadku aktywności katalizatora nawet po okresie miesiąca ciągłych syntez Chlorowodor otrzymany przez wkrapianie stężonego H_2SO_4 (cz d a) do krystalicznego NH_4Cl (cz d a) suszono również nad zelem krzemionkowym Acetylen rozcieńczano azotem zawierającym niewielkie ilości O_2 , CO_2 i CO

4 SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

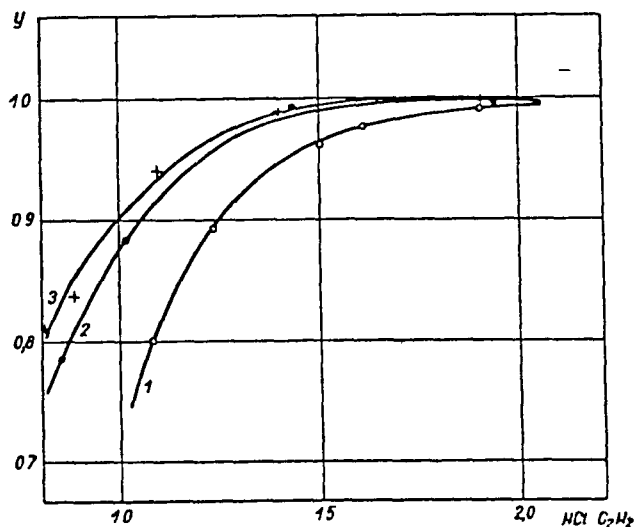
Katalizator po wsypaniu do reaktora (100 ml) był osuszany przez przepuszczenie suchego azotu w temperaturze 120 °C przez 8 godzin Następnie wprowadzano do reaktora chlorowodor tak długo aż nastąpiło całkowite usuwanie azotu ze strefy reakcji, po czym dopiero wprowadzano w określonej temperaturze acetylen o zadanym stężeniu Nie analizowano wyników uzyskanych w pierwszych 10 godzinach pracy katalizatora natomiast syntezę prowa-

Ch ml t w / 5 1 A

6

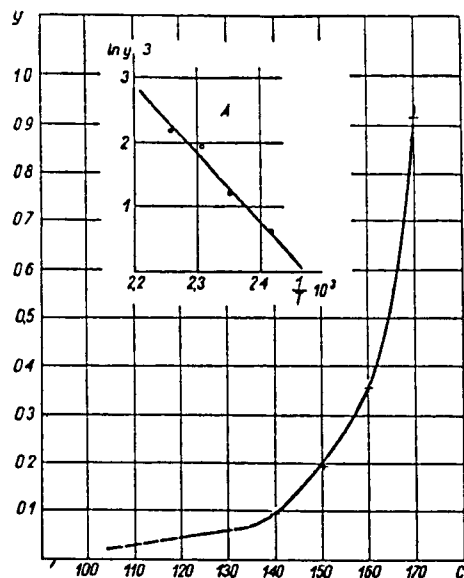


Rys 1 Wpływ nadmiaru chlorowodoru na stopień przemiany acetyleny Temperatura 100°C obciążenie 0.4 mola/l katalizator/godz ciśnienie parcjale acetyleny 50 mm Hg
 Fig 1 Effect of hydrogen chloride excess on transformation degree of acetylene Temperature 100 C charge 0.4 mole/l catal/hr partial pressure of acetylene — 50 mm Hg



Rys 2 Wpływ stosunku molowego HCl C₂H₂ na stopień przemiany acetyleny
 K y w 1 - to 1 t 130 C 1 l 1 t 1 l 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l u t y l 3 0 H g
 k y w 2 - temp t 140 C 1 l 1 t 1 l 2 0 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l t y l 4 0 0 m H g
 k y w 3 - to 1 t 150 C 1 l 1 t 1 l 3 7 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l t y l 4 0 0 m H g

Fig 2 Effect of molar ratio HCl C₂H₂ on transformation degree of acetylene
 C 1 - to 1 t 130 C 1 l 1 t 1 l 2 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l u t y l 3 5 0 H g
 2 - to 1 t 140 C 1 l 1 t 1 l 2 0 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l t y l 4 0 0 H g
 3 - to 1 t 150 C 1 l 1 t 1 l 3 7 1 / 1 k t l l to / g 1 1 8 1 1 j a r e j l t y l 4 0 0 H g

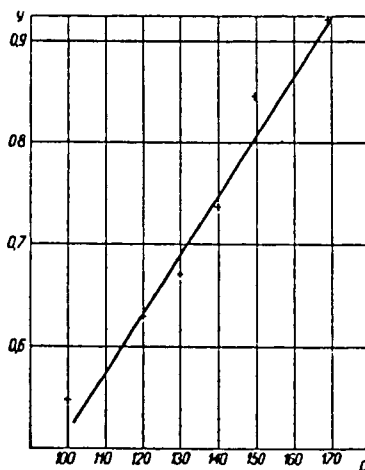


Rys 3 Wpływ temperatury na stopień przemiany acetyleny

Objętość 0.4 m³ CH₄/l katalizator 50 kml wy HCl CH₄ - 50 kml i parjał acetyleny 30 mm Hg A - ta sama ilość w kld i w poprzedzających ln y i 1/T

Fig 3 Effect of temperature on transformation degree of acetylene

Charge 0.4 m³ CH₄/l catal/l molar tl HCl CH₄ 50 p tl i pressure f acetyl 30 mm Hg A - the m d p d ce l v n i d n t e y t e m l n y a n d 1/T



Rys 4 Zależność stopnia przemiany acetyleny od temperatury reakcji

Ciepota p reakcji acetylu 60 mm Hg b i a z i 0.8 m³ l katalizator 50 kml wy HCl CH₄ 30

Fig 4 Dependence of acetylene transformation degree on reaction temperature

Partial p ure f acetyl 60 mm Hg b g e 0.8 m³ l /l tal/hr molar tl HCl CH₄ - 30

W specjalnych doświadczeniach, zmieniając wymiary ziarna katalizatora stwierdzono że reakcja przebiega w obszarze kinetycznym. Podobne wyniki i na podobnym katalizatorze uzyskano dla tej reakcji wcześniej [4-7].

3



h

11

y

Siłami odpowiednio wysokiego przereagowania C_2H_2 zmniejszono przepływ acetyleny w miarę obniżania temperatury syntezy. Wpływ temperatury na stopień przereagowania acetyleny obrazują rys. 3-5. Wszystkie doświadczenia tej serii przeprowadzono przy takim nadmiarze chlorowodoru, który zapewnił zgodnie z poprzednią serią doświadczeń praktyczne wyeliminowanie jego wpływu na stopień przereagowania acetyleny. Na rys. 6-9 podano przykładowo wpływ zmiany ciśnienia cząstkowego acetyleny na stopień jego przereagowania do chlorku winylu. Poszczególne serie doświadczeń prowadzono w różnych temperaturach przy różnych obciążeniach i różnym stosunku molowym HCl/C_2H_2 . Ten ostatni czynnik dobierano w zależności od temperatury dla każdej serii badań zmniejszając nadmiar chlorowodoru od 4 dla 90°C do 1,3 dla 130°C. Dla lepszej ilustracji przedstawiono w tabeli dla różnych temperatur minimalne warunki, w których przy określonym ciśnieniu parcyjnym acetyleny uzyskuje się przereagowanie ponad 99%.

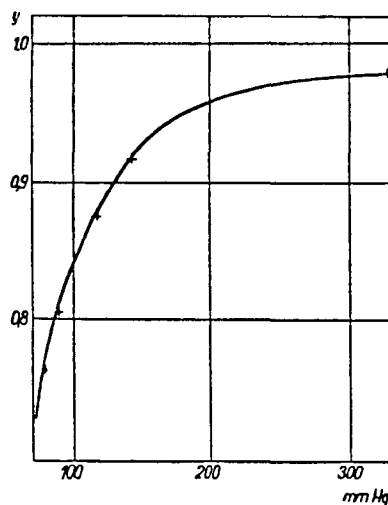
Tabela 2. Minimalnych warunków, w których osiąga się przereagowanie acetyleny powyżej 99% przy stosunku molowym $HCl/C_2H_2 = 1,25$ i długości warstwy katalizatora 1 m.

Table 2. Range of minimum condition at which the transformation degree of acetylene exceeds 99% at molar ratio $HCl/C_2H_2 = 1,25$ and 1 m long catalyst layer.

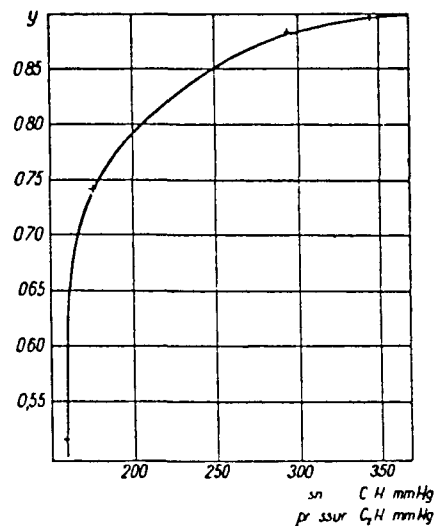
Temperatura Temperature C	Obciążenie mol C_2H_2 /l katalizatora/godzinę Charge in C_2H_2 mole/l catalyst/hr	HCl/C_2H_2 w substratach (bez chlorowodoru) / C_2H_2 in substrates (without HCl)	Ciepłota parcyjna C_2H_2 w strefie reakcji (bez chlorowodoru) w mm Hg Partial pressure of C_2H_2 in reaction zone (without HCl) in mm Hg
100	0,8	41,0	304
110	0,4	17,3	127
120	0,4	17,0	127
120	0,8	42,3	304
120	1,2	36,1	386
130	0,4	18,2	127
130	0,8	40,8	304
130	1,2	37,1	286
140	0,4	17,5	127
140	0,8	33,2	259
140	0,8	28,0	252
140	1,2	35,2	286
140	1,6	55,7	501
150	jak w 140, ale nie w 140		

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

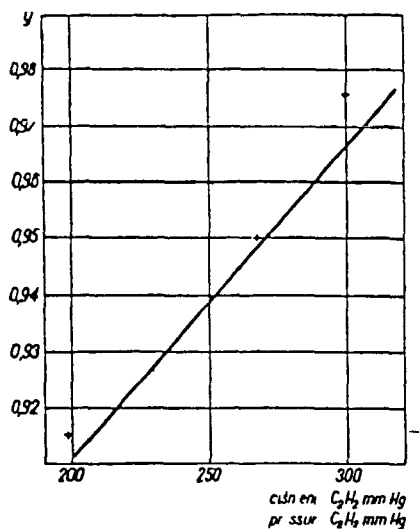
Badania kinetyczne w warunkach w których osiąga się wysokie przereagowania substratów, są trudne do interpretacji, ze względu na szereg ubocznych czynników mogących wpływać na osiągane wyniki. Jednymi z nich mogą być np. ograniczenia termodynamiczne (osiąganie stężeń równowagowych lub bardzo zbliżonych do równowagi) mała czułość układu w końcowym etapie reakcji przy bardzo niskich już stężeniach substratów itd. Dlatego pozwalają one w zasadzie na wyprowadzenie tylko praktycznych wniosków odnośnie do przebiegu reakcji w skali przemysłowej w podobnych warunkach. Z przeprowadzonej serii doświadczeń wynika na przykład, że przy stosowaniu rozcieńzonego acetyleny w celu osiągnięcia wysokiego przereagowania należy użyć nadmiaru chlorowodoru przy czym stosunek $HCl : C_2H_2$ powinien zmniejszać się w zależności od temperatury syntezy (rys 1-2). Dla temperatur mających praktyczny sens (około 120-140°C) nadmiar ten powinien być większy niż stosowany w przypadku stężonych substratów $HCl : C_2H_2$ około 1:2,5, w porównaniu do stosowanego częściej 1:1. Wpływ temperatury na stopień przemiany (rys 3-5) jest bardzo różny i zależy silnie od ciśnienia cząstkowego acetyleny. Można rozróżnić dwa obszary. W pierwszym (rys 3-4) przy niskich



Rys 6 Wpływ ciśnienia acetyleny na stopień przemiany
 Temperatura 80°C, ciężkość 1.04, 1/l kat. /g d
 stosunek 1 w $HCl : C_2H_2$ 4.0
 Fig 6 Effect of acetylene pressure on transformation degree
 Temperature 80°C, catalyst 1.04, 1/l
 mol $HCl : C_2H_2$ 4.0



Rys 7 Wpływ ciśnienia acetyleny na stopień przemiany
 Temperatura 100°C, ciężkość 1.1, 1/l kat. /g d
 stosunek 1 w $HCl : C_2H_2$ 1.5
 Fig 7 Effect of acetylene pressure on transformation degree
 Temperature 100°C, catalyst 1.1, 1/l
 mol $HCl : C_2H_2$ 1.5

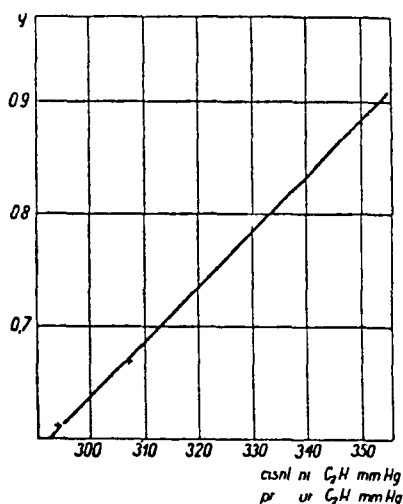


Rys 8 Wpływ ciśnienia acetyleny na stopień przemiany

T m p t u r a 130 C b e c i ą ł o 1 1 6 m l / l k a t a l / g d t o u n k m l w y H C l C H = 1 3

Fig 8 Effect of acetylene pressure on transformation degree

T m p t u r e 130 C h r g 1 6 m l / l c a t a l / h r m l a r u H C l C H = 1 3



Rys 9 Wpływ ciśnienia acetyleny na stopień przemiany

T m p t u r a 130 C b e c i ą ł o 1 1 6 m l / l k a t a l / g d t o s k m l w y H C l C H = 1 3

Fig 9 Effect of acetylene pressure on transformation degree

T m p t u r e 130 C h r g 2 0 m l / l c a t a l / h r m l a r u H C l C H = 1 3

ciśnieniach cząstkowych acetyleny obserwuje się stały wzrost przereagowania z temperaturą. Osiągnięcie w tym obszarze głębokiego przereagowania acetyleny jest możliwe tylko w temperaturach przekraczających 150 C. Przy ciśnieniach parcyjnych acetyleny wynoszących 200 i więcej mm Hg od około 120 C (rys 5) następuje już tylko nieznaczny wzrost przereagowania ze wzrostem temperatury. Z tej serii pomiarów wynika, że w zasadzie prowadzenie reakcji przy ciśnieniach parcyjnych acetyleny poniżej 200 mm Hg jest niekorzystne ze względu na konieczność utrzymywania wysokiej temperatury w strefie reakcji, co przy stosowanym katalizatorze znacznie obniża jego żywotność. W przypadku wyższych ciśnień parcyjnych acetyleny temperatura syntezy powinna znajdować się w obszarze 120-150 C.

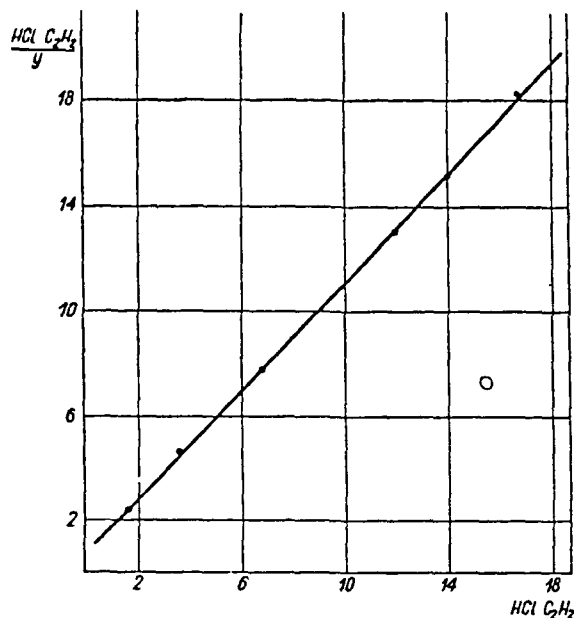
W trzeciej serii doświadczeń (rys 6-9) badano zależność stopnia przereagowania acetyleny od jego ciśnienia. Z uzyskanych zależności można wyprowadzić podobne spostrzeżenia jak z poprzedniej serii doświadczeń. Widać wyraźnie dwa obszary. Przy ciśnieniach niższych od 200 mm Hg zmianom stężenia C_2H_2 towarzyszą znaczne zmiany przereagowania. Powyżej tej wartości przy ciśnieniach acetyleny przekraczających 200 mm Hg dla różnych temperatur i obciążeń otrzymuje się proporcjonalny wzrost głębokości prze-

reagowania ze wzrostem ciśnienia acetyleny Z tabeli i na podstawie danych przytoczonych na wykresach dla stosowanego katalizatora można z góry określić warunki syntezy (obciążenie temperatura nadmiar chlorowodoru) potrzebne do uzyskaniażądanego stopnia przereagowania acetyleny o dowolnym jego stężeniu w substratach

Z punktu widzenia teoretycznego interesujące jest porównanie otrzymanych zależności z badaniami przeprowadzonymi w odmiennych warunkach. Ponieważ nawet przy wysokich przereagowaniach badany układ znajduje się z dala od równowagi [4 30 31] to wielkość y dla serii doświadczeń umieszczonych na jednym wykresie (stałe obciążenie) można uważać w przybliżeniu za proporcjonalną do szybkości reakcji (mierzoną zazwyczaj w takich układach ilością powstającego produktu na jednostkę czasu i jednostkę objętości lub masy czy powierzchni katalizatora). Wtedy przytoczone wykresy obrazują jakościowe zmiany szybkości reakcji zależnie od temperatury i ciśnienia cząstkowych substratów. Rozpatrując pod tym kątem otrzymane wyniki można zauważyć że tylko przy niskich ciśnieniach acetyleny, rzędu 30 mm Hg zależność $\ln y$ od $1/T$ przebiega zgodnie z równaniem Arrheniusa (rys 3). Tylko więc w tym wypadku szybkość tworzenia się chlorku winylu jest kontrolującym etapem reakcji. Przy wyższych ciśnieniach parcyjnych można wyróżnić dwa obszary (rys 4 5) obszar przejściowy dla ciśnień cząstkowych acetyleny do około 100 150 mm Hg bądź wyższych ale z ograniczeniem temperatury do 120 °C i zakres dla ciśnień cząstkowych substratów powyżej 200 mm Hg i temperatur powyżej 120 °C. W tym ostatnim zakresie praktycznie biorąc szybkość reakcji nie zależy od temperatury. Otrzymany obraz przypomina formalnie przejście z kinetycznego do dyfuzyjnego obszaru reakcji. Ponieważ szereg badań [4 7] jak i uzyskane wyniki dla niskich ciśnień cząstkowych substratów wskazują że synteza chlorku winylu w całym badanym zakresie temperatur znajduje się w obszarze kinetycznym, to hamowane wzrostu szybkości reakcji ze wzrostem temperatury musi być związane z szybszymi adsorpcją i desorpcją reagentów syntezy. Szybkość tych procesów w miarę wzrostu zapelnienia powierzchni i wzrostu temperatury staje się w tym samym obszarze kontrolującym etapem reakcji. W obszarze przejściowym szybkość reakcji można uważać za porównywalną z szybkością procesów adsorpcji i desorpcji reagentów.

Dalszych dowodów słuszności przedstawionych sugestii dostarczają wyniki uzyskane nad wpływem ciśnień cząstkowych substratów na stopień przereagowania acetyleny w kierunku chlorku winylu. Dla chlorowodoru zależności układają się w kształt izotermowy typu I (rys 1 2). W układzie w polichlorydnych charakterystycznym dla linowego przedstawienia równania I linami i otrzymuje się linie proste (rys 10 11). Ponieważ otrzymane zależności odnoszą się do różnych temperatur i różnych ciśnień cząstkowych acetyleny wynika z tego że ciśnienie parcyjne chlorowodoru (wyrażone w tym wypadku stożkiem $HCl-C_2H_2$) wpływa, praktycznie biorąc, na szybkość reakcji syntezy

chloru winylu tylko dla charakterystycznego dla danej temperatury stopnia nasycenia powierzchni katalizatora. Stan ten osiąga się np. przy ciśnieniu około 300 mm Hg dla temperatury 30°C i przy ciśnieniu 100 mm Hg dla temperatury 130-150°C. Zmniejszona w stosunku do chlorowodoru absorpcja acetyleny [3] na katalizatorze $\text{HgCl}_2/\text{węgiel}$ aktywowany powoduje prawdopodobnie, że w całym badanym zakresie ciśnienia cząstkowe acetyleny wpływają wyraż

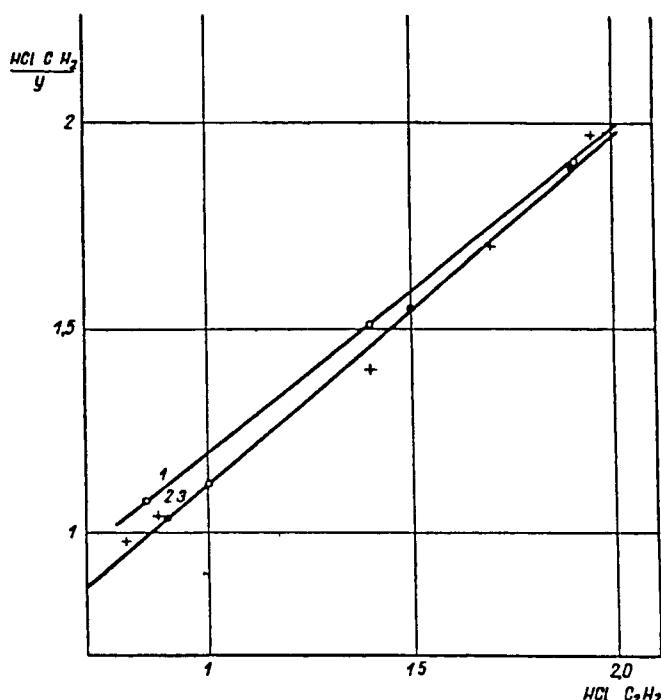


Rys 10 Zależność z rys 1 w układzie współrzędnych $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2/y$ i $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$

Fig 10 Dependence from Fig 1 shown in coordinate system $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2/y$ and $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$

nie na szybkość reakcji. Przy ciśnieniach do 200 mm Hg obserwuje się podobną zależność jak dla niewielkich ciśnień chlorowodoru (rys 6 i 7) przy wyższych ciśnieniach stopień nasycenia jest proporcjonalny do ciśnienia. Wyniki wskazują więc na pewną odrębność w zachowaniu się chlorowodoru i acetyleny, jednak nie potwierdzono [7] hamującego działania nadmiernej adsorpcji chlorowodoru na szybkość reakcji. Na podstawie otrzymanych danych nie można również rozstrzygnąć, czy adsorpcja chlorowodoru zachodzi na odmiennych centrach aktywnych powierzchni katalizatora niż adsorpcja acetyleny [4]. Wpływ ciśnień cząstkowych chloru winylu nie był badany jednak na podstawie wcześniejszych prac można powiedzieć, że jest on zbliżony do zależności uzyskiwanych dla chlorowodoru i acetyleny z tym że wzrost ciśnienia parcyjnego chloru winylu powoduje zmniejszenie szybkości reakcji.

Otrzymane wyniki obrazują bardzo złożony charakter kinetyki syntezy chlorku winylu w fazie gazowej na katalizatorze HgCl_2 /węgiel aktywowany. Zależnie od warunków syntezy zmienia się kontrolujący etap reakcji, a tym samym forma równania kinetycznego. W zasadzie w równaniu kinetycznym ułożonym dla określonej temperatury należy uwzględnić wpływ ciśnień cząstko



Rys 11 Zależność z rys 2 w układzie współrzędnych $\text{HCl} / \text{C}_2\text{H}_2 / y$ i $\text{HCl} / \text{C}_2\text{H}_2$

Fig 11 Dependence from Fig 2 shown in coordinate system $\text{HCl} / \text{C}_2\text{H}_2 / y$ and $\text{HCl} / \text{C}_2\text{H}_2$

wych wszystkich reagentów syntezy. Zmiany temperatury syntezy wpłyną na sposób zasadniczy na współczynniki równania. W równaniu takim należałoby uwzględnić również specyficzny wpływ na szybkość reakcji wzajemnego stosunku molowego reagentów.

Oczywiste jest, że w wąskim zakresie zmian parametrów syntezy równania tego typu można znacznie uprościć, uwzględniając charakterystyczne dla tego zakresu zależności, będące wyznacznikami ogólnej funkcji. Na przykład dla niewielkich stężeń reagentów można przyjąć, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do ciśnień cząstkowych w stanie reakcji. Przy wysokich ciśnieniach cząstkowych chlorowodoru i równoczesnym stosunku $\text{HCl} / \text{C}_2\text{H}_2 > 1,1$ wpływ jego na szyb

końc tworzenia się chlorku winylu można uznać za wielkość stałą. Przy ciśnieniach cząstkowych acetyleny powyżej 200 mm Hg i równoczesnym stosunku molowym $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_2 > 1,1$ szybkość reakcji jest proporcjonalna do ciśnienia acetyleny. Wyodrębnienie tego typu zależności umożliwia pilotowanie przemysłowej syntezy chlorku winylu przy naizuczonym z góry zakresie możliwych zmian warunków reakcji.

PIŚMIENNICTWO CITOWANE

- [1] K. MIZUTANI Repts Govt Chem Ind 45 235 (1950) Chem Abs 46 2333 e (1952)
- [2] M. MATSUMOTO I. ITADANI J Chem Soc Japan Ind Chem Sect 53 496 (1952) Chem Abs 48 3125 d (1954)
- [3] A. I. ГЕЛЬШТЕЙН, М. И. СИЛИНГ, Г. А. СЕРГЕЕВА, Г. Г. ЩЕГЛОВА Кинетика и Катализ 4 (1) 149 (1963)
- [4] R. D. WESSELHOFF, I. M. WOODS, I. M. SMITH A J Ch E Journal 5 361 366 (1959)
- [5] WATANABE M. ONOZUKA K. gyo Kagaku Lasshi 62 125 (1959) Chem Abs 5 t 11900 (1962)
- [6] А. И. ГЕЛЬШТЕЙН, М. И. СИЛИНГ Кинетика и Катализ 4 (2) 303 (1963)
- [7] А. И. ГЕЛЬШТЕЙН, Г. Г. ЩЕГЛОВА, Г. Г. ХОМЕНКО Кинетика и Катализ 4 (2) 303 (1963)
- [8] Р. М. ФЛИД, Ж. физ. хим. 32 2339 (1958)
- [9] Р. М. ФЛИД, Ж. физ. хим. 33 119 (1959)
- [10] Р. М. ФЛИД, Кинетика и Катализ 2 66 (1961)
- [11] A. BELLIER Genie chim 82 158 (1959) Chem Abs 54 14828 a (1960)
- [12] R. VESTIN, J. CEDERGREEN, L. ARRO Acta chem Scand 17 4 1093 (1955)
- [13] S. KONDO, M. SHINDO, S. WAKANO, H. SUKARAI J Chem Soc Japan Ind Chem Sect 57 909 (1954) Chem Abs 49 11378 c (1955)
- [14] I. DELORNE Offic. matières plast. 8 221 313 395 (1961)
- [15] F. BRACONIER Chem Age India 14 453 (1963)
- [16] Pat. niem. 891 692 (1954)
- [17] Pat. amer. 2 328 430 (1942)
- [18] Pat. amer. 2 830 102 (1958)
- [19] Pat. amer. 2 858 347 (1958)
- [20] Pat. niem. 1 123 861 (1962)
- [21] P. t. b. lg. 597 958 (1961)
- [22] Pat. bryt. 926 783 (1963)
- [23] Pat. belg. 620 123 (1962)
- [24] C. MIZUTANI, K. YAMASHITA, R. AIKAWA Repts Govt Chem Ind 45 41 (1950) Chem Abs 46 2332 i (1952)
- [25] K. MIZUTANI, M. JAMASHIMA, R. AIKAWA Repts Govt Chem Ind 45 207 (1950) Chem Abs 46 2333 (1952)
- [26] R. E. LYNNJO, K. A. KOBE Ind Eng Chem 46 633 (1954)
- [27] G. TRANDAFIRESCU, A. KASLAVSKI, E. BENEK Rev Chim 8 147 (1957) Chem Abs 53 7984 i (1959)
- [28] G. THUZO Chem Technik 11 90 (1959)
- [29] Z. CZARNY Przemysł Chemiczny 43/1 25 (1964)
- [30] R. E. RICHARDS J Chem Soc 1948 (1931)
- [31] J. JANDA Chem zvesti 11 15 (1957)

Zdzisław CZARNY

INVESTIGATIONS INTO THE KINETICS OF VINYL CHLORIDE
SYNTHESIS FROM ACETYLENE AND HYDROGEN CHLORIDE
IN THE PRESENCE OF INERT GAS
I VINYL CHLORIDE SYNTHESIS UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

Summary

Kinetic investigations of the synthesis of vinyl chloride from acetylene and hydrogen chloride mixture diluted by nitrogen are performed in the presence of HgCl activated carbon catalyst. The work aimed at determination of parameters securing practically full consumption of acetylene at its various concentrations in the reaction zone.

It is found that the concentration of hydrogen chloride affects the transformation degree exclusively up to a saturation state of the catalyst surface characteristic for given temperature, whereby the dependence observed has the shape of the isotherm of type I (Fig. 1 and 2).

The effect of the partial pressure of acetylene at low concentrations has a similar character (Fig. 6 and 7). At partial pressures of acetylene above 200 mm Hg the transformation degree is proportional to acetylene concentration.

The dependence of transformation degree on temperature varies with concentration of reagents.

One can distinguish three basic stages. In the first one (Fig. 3) at partial pressures of acetylene up to 30 mm Hg the dependence is of exponential character — the reaction rate itself controls the synthesis. In the second stage the dependence is linear — the reaction rate is comparable with the adsorption and desorption rates of the synthesis reagents. In the third stage the transformation degree practically does not depend on temperature — the reaction is controlled by the rates of adsorption and desorption processes (Fig. 4).

The complex character of dependence observed does not permit deduction of a general kinetic equation of the reaction showing any practical importance. It is only possible to derive some simplified equations concerning however a definite range of the reaction parameters and adapted to some number of conditions to be considered when designing an industrial apparatus.

INVESTIGATIONS INTO THE KINETICS OF VINYL CHLORIDE SYNTHESIS FROM
ACETYLENE AND HYDROGEN CHLORIDE IN THE PRESENCE OF INERT GAS
II VINYL CHLORIDE SYNTHESIS UNDER INCREASED PRESSURE
(summary on page 104)
Zdzisław Czarny

Zdzisław CZARNY

BADANIA NAD KINETYKĄ SYNTETYKI CHLORKU WINYLU
Z ACETYLENU I CHLOROWODORU Z ZASIOSOWANIEM
ROZCIENCZONYCH REAGENTÓW II SYNTETA CHLORKU WINYLU
POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM

Zakład Naukowo-Badawczy Zakładów Chemicznych Oświęcim

Wpłynęło dnia 10 III 1965 r

Określono warunki ciśnieniowej syntezy chlorku winylu z acetylenem i chlorowodorem w obecności katalizatora $HgCl_2$ — węgiel aktywowany w których na substratach zawierających od 40 % acetylenowi osiągnięto stopień przereagowania przekraczający 95 % molowych. Zbadano wpływ stosunku molowego $HCl : C_2H_2$ na stopień przereagowania acetyleny.

Определены условия синтеза хлорка винила из ацетилена и хлористого водорода на катализаторе $HgCl_2$ — активированный уголь под давлением в которых из субстратов содержащих 40 % ацетилена достигнута степень превращения свыше 95 %

Исследовалось влияние соотношения $HCl : C_2H_2$ на степень превращения ацетилена

The conditions for the pressure synthesis of vinyl chloride from acetylene and hydrogen in the presence of the catalyst $HgCl_2$ — activated carbon have been determined. Under these conditions it is possible to get reaction exceeding 95 mole % on the substrate which contains from 40 % of acetylene.

The influence of the mole ratio of HCl to C_2H_2 on the degree of acetylene reaction has been examined thoroughly.

W poprzedniej pracy [1] wykazano, że synteza chlorku winylu z acetylenem i chlorowodorem rozcienczonych azotem wymaga wysokiej temperatury ($>150^\circ C$) medium grzejnego dla osiągnięcia zadowalającego przereagowania acetyleny przy równoczesnym zachowaniu obciążen substratów na poziomie stosowanym w technice produkcji chlorku winylu ze stężonych reagentów.

Przy odpowiednio niskich ciśnieniach parcyjnych substratów stosowanie wysokiej temperatury jest niewystarczające i dla osiągnięcia pełnego przereagowania acetyleny należy zmniejszyć ilość wprowadzanych substratów na jednostkę czasu i jednostkę objętości katalizatora oraz zwiększyć nadmiar chlorowodoru w stosunku do wprowadzanego acetyleny. Uwzględniając dodatkowo małą termiczną odporność katalizatora $HgCl_2$ — węgiel aktywowany, dochodzi się do wniosku, że bezciśnieniowa synteza chlorku winylu z substratów rozcienczonych jest technicznie niekorzystna.

HOOVER CHEMICAL
CORPORATION

APR 14 1967

OCC 014216

W omawianej pracy przedstawiono badania nad ciśnieniową syntezą chlorku winylu z substratów rozcieńczonych azotem. Głównym celem było zbadanie w jakich warunkach na przemysłowym katalizatorze i w aparaturze zbliżonej do technicznej uzyskać można na substratach zawierających od 5 do 40 % acetyleny wysokie przereagowanie (ponad 95 %).

Dotychczasowe publikacje dotyczące ciśnieniowej syntezy chlorku winylu mają wyłącznie charakter patentowy [2-9] i podają optymalne warunki oraz sposób przeprowadzenia reakcji na określonych katalizatorach. Dlatego nie zależnie od aspektów praktycznych, wydawało się celowe wyjaśnienie wpływu niektórych parametrów na stopień przemiany acetyleny. W omawianej pracy zbadano zależność stopnia przemiany acetyleny od stosunku molowego HCl C_2H_2 .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1 KATALIZATOR

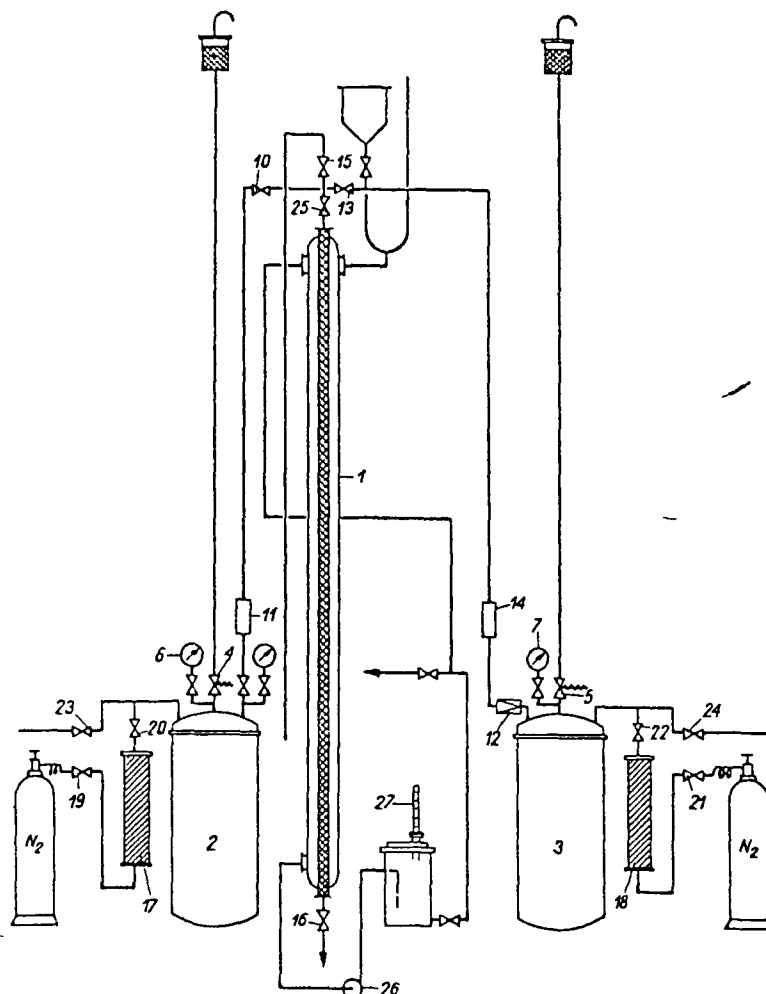
Wszystkie doświadczenia przeprowadzono na próbce katalizatora przemysłowego HgCl_2 —węgiel aktywowany. Własności tego katalizatora opisano wcześniej [1].

2 APARATURA DO BADANIA SYNTEZY CHLORKU WINYLU

Schemat stosowanej aparatury przedstawiono na rys. 1. Reaktor 1 (długość części ogrzewanej 3 m, średnica wewnętrzna 15 mm) jak i inne przewody wykonano ze stali kwasoodpornej obłożonej na ciśnienie 30 atm. Ciśnieniowe zbiorniki żelwne 2 i 3 służyły do przygotowania odpowiednio stężonych substratów. Zbiornik 2 przeznaczony na chlorowodor był wewnątrz pokryty żywicą epoksydową. Rotametry 11 i 14 sporządzono z polimetakrylanu metylu. Przewody rotametrów były szlifowane. Pływalki wykonano z gliny. Zbiorniki połączone z górą reaktora przewodami, na których umieszczono manometry i zawory umożliwiające regulację przepływów i ciśnienia. Dodatkowy przewód zamykany zaworem 15 pozwalał na przepłukanie reaktora azotem oraz na prowadzenie syntezy pod ciśnieniem atmosferycznym bez wykorzystywania substratów zawartych w zbiornikach. Zawór redukcyjny 16 służył do regulacji ciśnienia produktów reakcji, które kierowano do urządzeń kontrolnych i analitycznych. Zbiorniki wypełniano substratami poprzez przewody zamykane zaworami 23 i 24, a azotem poprzez osuszki (1) i (18) z żelami krzemionkowym. Reaktor ogrzewano olejem podawanym od dołu. Roznica temperatur na odcinku długości 3 m wynosiła 10

3 SUBSTRATY

Stosowano identyczne surowce jak w pracy [1]. Substraty o odpowiednim stężeniu sporządzano w następujący sposób: ze zbiornika 2 i 3 usuwano powietrze do ciśnienia rzędu 10 mm Hg , przepływano azotem aż do ujemnej reakcji na tlen i ponownie ewakuowano. Zbiorniki wypełniano je substratami i rozcieńczano azotem do zadanego stężenia i ciśnienia.



Rys 1 Schemat aparatury do syntezy chlorku winylu pod zwiększonym ciśnieniem
 1 - reaktor 2 - mieszalnik HCl 3 - mieszalnik CH₂ 4 5 - wyloty 6 7 - manometry
 11 14 - termometry 17 18 - kolumny wysuszenia 1 m k m k wym 26 - pompki

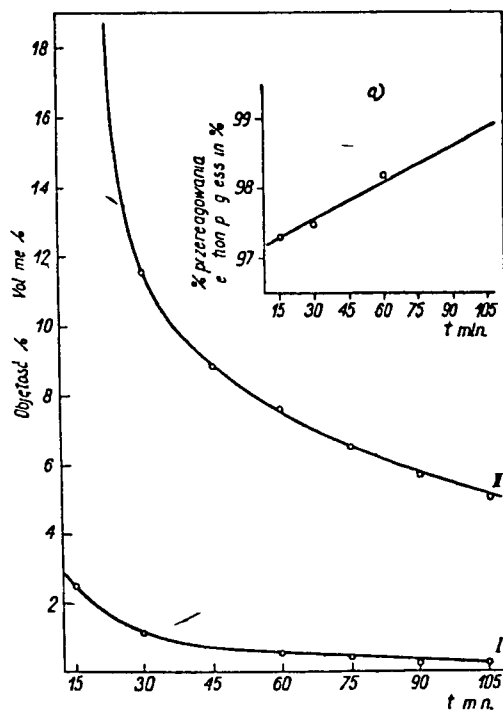
Fig 1 Scheme of apparatus used in synthesis of vinyl chloride under increased pressure
 1 - reactor 2 - HCl tank 3 - CH₂ tank 4 5 - outlets 6 7 - manometers 11 14 -
 thermometers 17 18 - drying column with silica gel 26 - circulating pump

4 SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Katalizator po wsypaniu do reaktora (450 ml) suszono w strumieniu azotu w temperaturze 120. Po 8 godzinach zamykano dopływ azotu i wprowadzano do reaktora chlorowódor (wytworzany sposobem opisanym wcześniej [1] w specjalnym szklanym aparacie). Po 3 godzinach w temperaturze 120 wpro

wadzano do reaktora acetylen. Po 4-5 godzinach uruchamiano chromatograf wykonujący automatycznie co 15 minut pełną analizę produktów reakcji, z których uprzednio usuwano nadmiarowy chlorowodor. Syntezę pod ciśnieniem atmosferycznym na nierozcieńczonych substratach prowadzono do osiągnięcia w określonych warunkach pełnego przereagowania acetyleny, po czym

zawór 15 i 16 zamykano i otwierano zawory 8, 9 i 10, a następnie 16. Po uregulowaniu przepływu i ciśnienia chlorowodoru ze zbiornika 2 doprowadzano do reaktora acetylen ze zbiornika 3. Syntezę w danych warunkach prowadzono do momentu otrzymania na chromatografie co najmniej trzech powtarzalnych analiz produktów.



Rys. 2. Kinetyka desorpcji chloru winylu i acetyleny z powierzchni katalizatora chlorowodem rozcieńczonym azotem w temperaturze 150°C.

I - desorpcja acetyleny, II - desorpcja chloru winylu.

Fig. 2. Desorption kinetics of vinyl chloride and acetylene from catalyst surface using hydrogen chloride diluted with nitrogen at 150°C.

I - acetylene desorption, II - vinyl chloride desorption.

reakcji. Przy pomocy specjalnych doświadczeń sprawdzono, w jakim czasie i w jaki sposób zmienia się skład produktów ze zmianą przepływu jednego z reagentów. W krańcowym przypadku przedstawionym na rys. 2 zamknięto dopływ acetyleny, utrzymując w dalszym ciągu przepływ chlorowodoru rozcieńczonego azotem.

Jak wynika z wykresu, obserwuje się szybki spadek stężenia w gazie chloru winylu i acetyleny (słabo adsorbują azot). Stopień przereagowania acetyleny w czasie desorpcji rośnie od 0,93 do 0,987 (rys. 2), co dowodzi, że oba reagenty wypierane są przez adsorbujący się chlorowodor prawie w jednakowym stopniu. To samo doświadczenie przeprowadzone dla acetyleny dało obraz pośredni między silnie adsorbowanym chlorowodorem a słabo adsorbowanym azotem. Otrzymane wyniki wykorzystano przy badaniu wpływu zmiany parametrów syntetycznych na stopień przereagowania substratów.

4 OZNACZENIA

Stężenie substratów w zbiorach oraz stężenie chłorowodoru w produktach oznaczano jak w [1] Acetylen i chlorek winylu oznaczano na chromatografie rejestrującym typ III / M z automatycznym urządzeniem dozującym. W celu otrzymania ilościowych wyników aparat wycechowano na wzorcowych mieszaninach gazów i wykiesiono krzywe kalibracji zależności wysokości pików na taśmie rejestrującej od procentowej zawartości acetyleny i chlorku winylu.

Dla zilustrowania powtarzalności wyników zestawiono w tabeli 1 wyniki analiz wykonanych na tej samej mieszaninie acetyleny, chlorku winylu i azotu. Jako wielkość charakteryzującą przebieg syntezy przyjęto stopień przemiany (przerzutowania) acetyleny wyrażony w % molowych. Uznano wielkość tę jako podstawową, było konsekwencją założenia, że synteza chlorku winylu z rozcieńczonych reagentów ma praktyczny sens jedynie w warunkach prawie pełnego przereagowania acetyleny.

Tabela 1 Analiza chromatograficzna gazu zawierającego wg analizy chemicznej 18 / C H i 38 4 / chlorku winylu

Table 1 Chromatographic analysis of gas containing 18 / C H and 38 4 / vinyl chloride according to chemical analysis

Nr No	Nastawiana c u l o c aparatu Adjusted sensitivity of instrument	Wysokość piku acetyleny w mm Height of acetylene peak in mm	C H w gazie / obj C H in gas vol /	Wysokość piku chlorku winylu w mm Height of vinyl chloride peak in mm	Chlorek winylu / obj V nyl chloride vol /	Uwagi Remarks
1	1 2	18	18	182	38 2	Piki hl ku wi yl i mles ly e taśmi j t iac j Vi yl hl id p k d n t fall withi regit ting p p
2		17	17	179	36 0	
3		16	16	180	36 2	
4		16	16	180	36 2	
5	1 5	7	16	72	35 7	
6		8	20	73	36 3	
7	1 2	19	19	188	38 0	
8		18 5	18	189	38 4	
9	1 1	36	17	—	—	
10		36	17	—	—	
11		36	17	—	—	
12	1 2	18	18	183	39 0	
13		18	18	182	38 2	
14		18	18	180	36 2	

WYNIKI

W tabeli 2 zestawiono doświadczenia wykonane w takich warunkach w których otrzymano w produktach śladowe ilości acetyleny oraz stopień przemiany powyżej 95 %. Zakres badań obejmował substraty, zawierające od 35 do 4 % objętościowych C_2H_2 i ciśnienia do 10 atm. Zakres stosowanych przepływów dobrano tak, aby najmniejszy odpowiadał obciążeniu osiąganemu w bezciśnieniowej syntezie chlorku winylu na stężonych reagentach. Temperatura medium grzejnego w środkowej części reaktora wynosiła 150 °C. We wstępnych badaniach stwierdzono, że zmiany temperatury w zakresie 120-160 °C wpływają nieznacznie na stopień przemiany acetyleny. Ciśnienia parcjale acetyleny zmieniano od 0,1 do 0,8 atm tzn. od około czterokrotnie niższych do dwukrotnie wyższych w porównaniu do bezciśnieniowej syntezy na stężonych reagentach.

Na rys. 3-9 przedstawiono zależność stopnia przemiany acetyleny od stosunku molowego $HCl : C_2H_2$ przy obciążeniach katalizatora od 0,73 do 3,5 mola/l/godz., dla substratów zawierających od około 30 do 40 % acetyleny i dla zakresu ciśnień od 1,5 do 10 atm. Ponieważ stosowano chlorowodór rozcieńczony azotem, wzrostowi stosunku molowego $HCl : C_2H_2$ dla określonych substratów towarzyszyło znaczne obniżenie procentowej zawartości acetyleny, co przy stałym ogólnym ciśnieniu w reaktorze prowadziło do spadku parcjalego ciśnienia acetyleny w strefie reakcji. Na każdym z rysunków zaznaczono linią przerywaną zależność prężności parcjalej acetyleny od stosunku molowego $HCl : C_2H_2$.

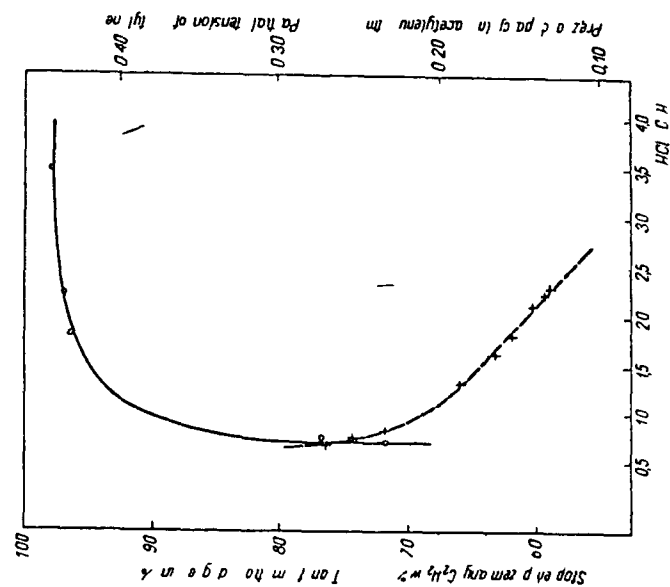
DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Z tabeli 2 wynika, że zastosowanie podwyższonego ciśnienia umożliwia osiągnięcie wysokiego przereagowania acetyleny przy tym samym dla substratów o dowolnym stężeniu przy zachowaniu wysoki obciążeniu katalizatora. W przypadku nadciśnienia rzędu 5 atm wielkość obciążenia może przekroczyć czterokrotnie obciążenie, stosowane aktualnie w technice na stężonych reagentach (około 1 mol/l katalizatora/godz.) i zastosowaniu substratów zawierających zaledwie około 10 % acetyleny.

Liczby z tabeli doświadczeń nie należy traktować jako optymalnych dla danego nadciśnienia, mają one jedynie ilustrować możliwość bezciśnieniowej syntezy chlorku winylu z acetylenem i chlorowodem. Ilość ciśnienia w omawianej reakcji uwidacznają również wykresy 3-9, podające zależność stopnia przemiany acetyleny od stosunku molowego $HCl : C_2H_2$. Jak wynika z wykresów, przereagowanie acetyleny gwałtownie wzrasta z podwyższaniem stosunku $HCl : C_2H_2$ do około 1:1,2, mimo że w obszarze tym zachodzi silny spadek prężności parcjalej acetyleny. Równocześnie stwierdzono analitycznie, że dla stosunku $HCl : C_2H_2 < 1$ chlorowodór jest obecny w produktach reakcji. Otrzymane wyniki dowodzą, że w stosowanym zakresie ciśnień par-

Tabela 2 Zestawienie wyników syntezy chlorku winylu z acetylenem i chlorem w ciemności w aparacie
 Table 2 Results of pressure syntheses of vinyl chloride and hydrogen chloride with nitrogen

Nr No	Ciśnienie w reakcji atm Pressure in re ct	Substraty Substrates			Przebieg Ciepota / Cataliza tura / Flow C H mole / l cata lyst / hr	Skład produktu Composition of reaction product			Stopień prze- miany C H do chlorku winylu w % Tran s- formation degree of C H to vinyl chloride /
		Prężność ciśnienia Ciepota / Pressure atm C H	Substraty Substrates			Chlorek winylowy HCl / obj Vinylchloride without HCl vol /	HCl bez obj C H without HCl vol /	HCl obj HCl vol /	
			Stosunek molek HCl C H Molar ratio HCl C H	Ciepota / obj C H without HCl vol /					
312	15	0.862	34.5	0.965	2.21	33.0	1.5	ślady	95.8
117	15	0.29	12.4	1.230	0.73	11.8	0.7	3.4	9.7
46	15	0.138	5.5	2.24	0.86	5.3	0.2	6.6	96.9
47	15	0.133	5.3	2.29	0.86	5.1	0	1	96.1
48	15	0.15	6.2	1.81	0.86	6.0	0	3	96
85	25	0.308	8.8	1.9	1.06	8.5	0.3	8.5	98.0
86	25	0.304	8.7	1.56	1.06	8.3	0.4	5	95
69	25	0.220	6.3	2.26	1.80	6.0	0.3	8.4	9.1
70	25	0.5	7.3	1.89	1.80	7.0	0.3	6.8	96.0
6	35	0.514	11.4	1.67	1.30	11.0	0.4	6.9	96.5
12	35	0.419	9.3	1.32	1.30	9.0	0.3	3.3	96.8
31	35	0.220	4.9	2.54	1.15	4.7	0.2	7.9	9
93	35	0.416	9.3	2.11	1.70	9.0	0.3	7.7	97.4
92	35	0.374	8.3	1.80	1.70	8.0	0.3	9.6	96.1
217	45	0.363	6.6	2.40	1.40	6.4	0	9	96.5
218	45	0.359	6.4	2.47	1.40	6.1	0.3	9.7	95.4
77	50	0.485	8.1	1.92	2.23	7.8	0.2	7.8	96.1
134	50	0.546	9.1	1.60	3.43	8.7	0.4	6.3	95.8
133	50	0.534	8.9	1.58	3.43	8.6	0.3	5.4	96
342	60	0.322	4.6	1.00	1.27	4.4	0	ślady	9.7
279	80	0.368	4.1	1.61	0.59	3.9	0	2.6	96.0
280	80	0.351	3.9	1.67	0.59	3.7	0.4	9	9.3
288	80	0.595	6.6	0.940	1.29	6.2	0.4	ślady	93.8
331	100	0.433	3.9	1.29	2.18	3.7	0.2	1.1	9.0



Rys 4 Zmiana stopnia przereagowania (linia ciągła) i prędkości parcyjnej (linia przerywana) acetyleny w zależności od stosunku molarnego HCl do C_2H_2 . Ciężnienie 1.5 atm, obciążenie 0.86 mola C_2H_2 / katalizatora/godz, temperatura 150°C.

Fig 4 Variation of the rate of reaction (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl to C_2H_2 . Pressure 1.5 atm, charge 0.86 mole C_2H_2 per 1 of catalyst and per hour temperature 150°C.

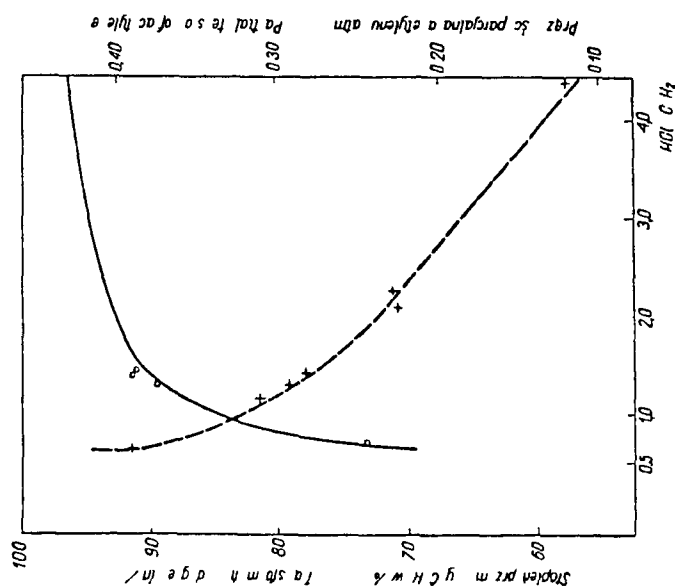
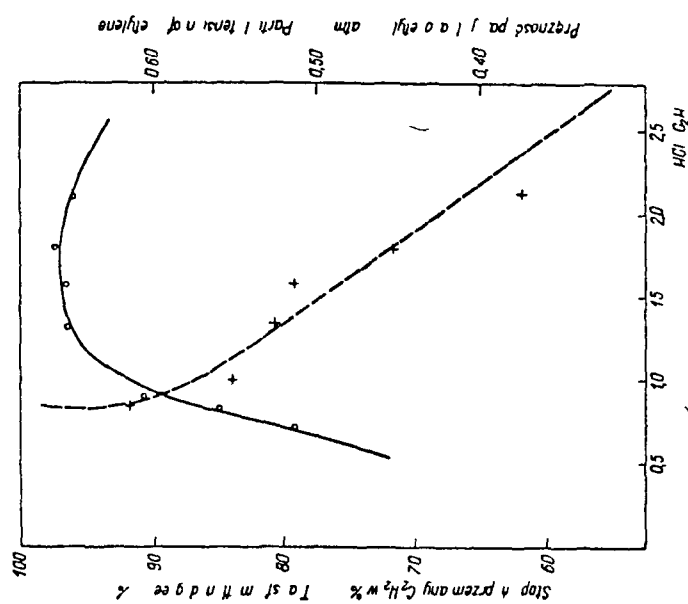


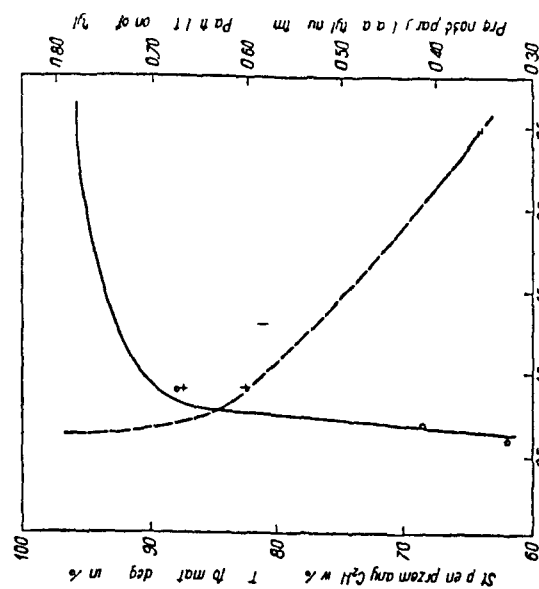
Рис 3 Зміна ступня пререагування (лінія ціла) і прęкоці парціальної (лінія перервана) ацетилену в залежності від стосунку мольного HCl до C_2H_2 . Численіе 1.5 атм, обciążеніе 0.3 моль ацетилену / каталізатора / год, температура 150°C.

Fig 3 Variation of the rate of reaction (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl to C_2H_2 . Pressure 1.5 atm, charge 0.3 mole acetylene per 1 of catalyst and per hour temperature of heating medium in the layer of catalyst 150°C.



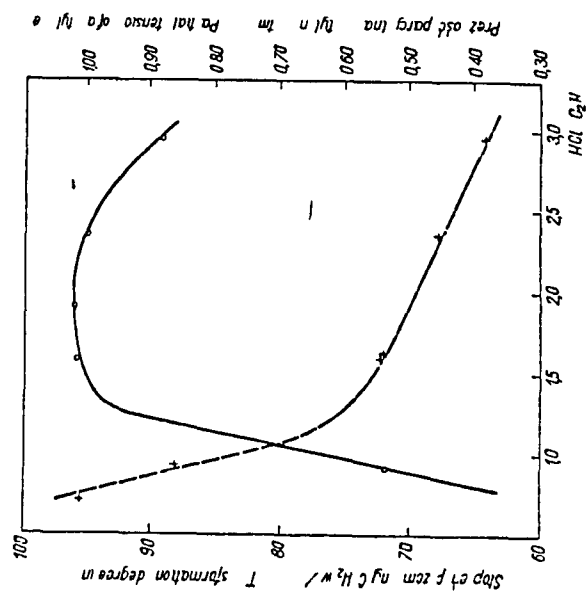
Rys 5 Zmiana stopnia przereagowania (linia ciągła) i prężności parcjalnej (linia przerywana) w zależności od stężenia molowego HCl C₂H₄. Ciśnienie 3.5 atm, obciążenie 1.7 mola C₂H₄/l katalizatora/godz., temperatura 150

Fig 5 Variation of transformation degree (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl C₂H₄. Pressure 3.5 atm, charge 1.7 mol C₂H₄ per l of catalyst and per hour temperature 150



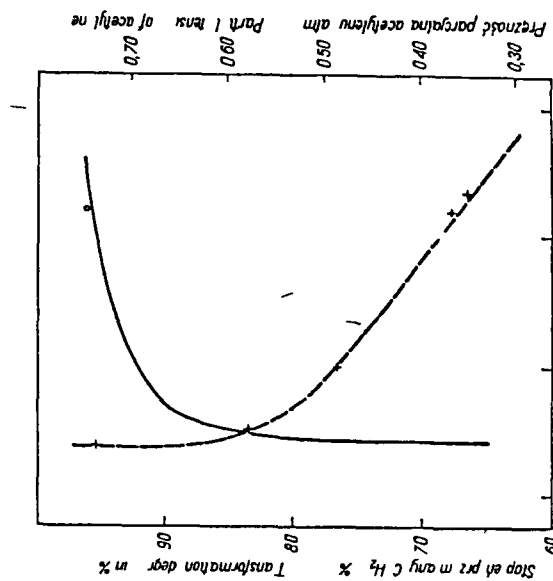
Rys 6 Zmiana stopnia przereagowania (linia ciągła) i prężności parcjalnej (linia przerywana) acetylen w zależności od stężenia molowego HCl C₂H₄. Ciśnienie 4 atm, obciążenie 1.4 mola C₂H₄/l katalizatora/godz., temperatura 10

Fig 6 Variation of transformation degree (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl C₂H₄. Pressure 4 atm, charge 1.4 mol C₂H₄ per l of catalyst and per hour temperature 10



Rys 7 Zmiana stopnia przemiany (linia ciągła) i prężności parcyjnej (linia przerywana) acetyleny w zależności od stosunku molowego HCl C H. Ciśnienie 5 atm, obciążenie 3.43 mola/l katalizatora, temperatura 150°

Fig 7 Variation of transformation degree (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl C H. Pressure 5 atm, charge 3.43 mole C H per l of catalyst and per hour temperature 150



Rys 8 Zmiana stopnia przemiany (linia ciągła) i prężności parcyjnej (linia przerywana) acetyleny w zależności od stosunku molowego HCl C H. Ciśnienie 5 atm, obciążenie 0.59 mola/l katalizatora, temperatura 150°

Fig 8 Variation of transformation degree (full line) and partial pressure (dashed line) of acetylene in dependence of molar ratio HCl C H. Pressure 5 atm, charge 0.59 mole C H per l of catalyst and per hour temperature 150

zatora. O silnej adsorpcji chlorowodoru na powierzchni katalizatora przy podwyższonym ciśnieniu świadczą wyniki próby przytoczonej na rys 2, gdzie wprowadzenie chlorowodoru w strefę reakcji przy równoczesnym wstrzymaniu dopływu acetyleny powodowało wypieranie z powierzchni katalizatora równo często chloru winylu i acetyleny przy znacznym wzroście przereagowania. Przeprowadzone doświadczenia wskazują, że synteza chloru winylu z acetyleny i chlorowodoru na substratach zawierających do kilku procent acetyleny w obecności aktualnie posiadanego katalizatora przemysłowego jest możliwa z zachowaniem wysokich przereagowań acetyleny i obciążen (w przeliczeniu na 100 procentowe substraty) przekraczających kilkakrotnie obciążenia stosowane obecnie w technice na stężonych reagentach. Warunkiem koniecznym jest zastosowanie niewielkiego nadciśnienia rzędu kilku atm.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z CZARNY Chemia stosowana w duku
- [2] Pat. bryt. 769 773 (1957)
- [3] Pat. NRF 1 040 535 (1960)
- [4] Pat. NRF 848 189 (1962)
- [5] Pat. belg. 597 958 (1961)
- [6] Pat. bryt. 926 783 (1963)
- [7] Pat. belg. 620 123 (1962)
- [8] Pat. USA 2 730 555 (1956)
- [9] Pat. NRF 847 003 (1952)

Zd. i sł. CZARNY

INVESTIGATIONS INTO THE KINETICS OF VINYL CHLORIDE SYNTHESIS FROM ACETYLENE AND HYDROGEN CHLORIDE IN THE PRESENCE OF INERT GAS II VINYL CHLORIDE SYNTHESIS UNDER INCREASED PRESSURE

Summary

The transformation degree of acetylene in the synthesis reaction of vinyl chloride from acetylene and hydrogen chloride in the presence of nitrogen and a $HgCl_2$ -activated carbon catalyst is determined.

It is shown that by applying pressure of the order of few atm it is possible to reach the transformation degree of acetylene above 90% using substrates containing 5 to 40% acetylene and by charging the catalyst few times higher than in the process actually applied industrially. The kinetic conditions are also determined.

It is examined the influence of the molar ratio of $HCl : C_2H_2$ on the transformation degree of acetylene at following experimental conditions: pressure 150 atm, 15 to 10 atm, 10 atm, 5 atm, 0.1 to 0.9 atm, the degree of catalyst 0.7 to 40% of acetylene per 1 of catalyst and per hour. It is shown that at the above conditions and molar ratio $HCl : C_2H_2 < 1$ the yield of vinyl chloride is not satisfactory and the reaction yields vinyl chloride.

The influence of other agents like the charge and partial pressures of reagents on the transformation degree of acetylene becomes evident at molar ratios $HCl : C_2H_2 > 1$ at which acetylene is consumed in more than 90%.

- 1000 1000 1000

A 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

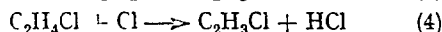
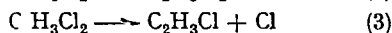
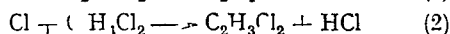
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

The pyrolysis of 1,2-dichloroethane has previously been studied under homogeneous^{1,4} and heterogeneous^{5,7} conditions. Under static conditions it is widely accepted that the reaction is homogeneous and of the first order and shows many characteristics of a chain reaction such as inhibition by propene, acceleration by oxygen and chlorine, and the presence of induction periods. To account for these features Howlett³ suggested the mechanism of reactions (1)–(4). In order to fit the



served overall rate expression in equation (5) it was necessary to assume an unreasonably low pre

$$1/s = 10^{10} \exp(-41,000/RT) \quad (5)$$

exponential factor of 10^{10} s^{-1} for reaction (3). The observation of a long-lived $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ radical proved to be a convenient explanation for the observed induction period, which were attributed to the slow build up of this radical to its stationary state concentration.

Barton and Howlett¹ (who used vessels with 2.5 cm³) and Howlett³ (who varied s/v from 1 to 29) found the rate of reaction to be little affected by changing the reaction vessel. According to Howlett, the rate at steps (1) and (4) is well as (2) and (3) is homogeneous.

It is known that Barton and Howlett¹ have since found using a retort still and large reaction vessels that the reaction is initiated in a zone near the vessel walls. This implies that the reaction is initiated and in part terminated at the vessel walls.

1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

In a previous paper⁸ we described experiments on the pyrolysis of 1,2-dichloroethane over a number of carbon surfaces with different free radical contents measured by ESR. We were not able to find any correlation between the spin content of the surface and the subsequent rate of 1,2-dichloroethane pyrolysis over these surfaces. We did however find that the rate of pyrolysis is surface dependent and that the ratio of ethylene to vinyl chloride formed changes with the nature of the vessel coating. The present paper presents more detailed study of the reaction mechanism in vessels of different surface volume ratio.

EXPERIMENTAL

1,2-Dichloroethane—A sample of laboratory grade 1,2-dichloroethane was purified by treatment with concentrated sulphuric acid according to the method of Barton and Howlett. After distillation the middle fraction (bp 80.0°C/8 Torr) was further purified by fractional crystallization. The final product had bp $(-34.9 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ and no impurities could be detected by liquid or mass spectroscopy.

1,2-Dichloroethane—A sample was prepared by reaction of 1,2-dichloroethane with alcohol and sodium hydroxide, collecting the gas evolved in a trap cooled in liquid air. The product was purified by distillation and redistillation to -80°C . Glc and distillation.

Apparatus—A conventional high vacuum static system as used by Barton and Howlett¹ between the reactor and the vessel. The reactor was sealed and heated to 100°C and employed a least possible Teflon coating on the diaphragm. Tap outside the section of the apparatus was sealed with high vacuum grease. Reaction vessel used a 100 ml glass flask fitted with a magnetic stirrer and a 100 ml glass flask fitted with a magnetic stirrer. The furnace was constant to $\pm 1^\circ\text{C}$ at 400°C and $\pm 0.1^\circ\text{C}$ at 100°C . The length of the reaction vessel was 10 cm.

The following details of the apparatus are

1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

les b d n Tabl 1 P sue s ic l d thr glass spiral ues h tcl to 0 C to p eent conde atio and calibrated against a mercury manometer. One gauge (sensitivity 3 l) v d rctly tatico to th e cto v ss l rd eco ed p s e h an d r a A

TABLE 1

Vessel	Le th	D m t	V lu	S f	a a	/	P k
	cm	cm	cm	cm	cm		
Pyr \ M	14	40	184	4	13	No e	
Pyr \ M	14	40	127.5	4.0	3.4	1 be	
Pyrex \ M	14	40	14.3	10.0	14	Tubes	
Pyr \ M	13	40	1.3	2.0	1.40	N	
Si ca \ M	13	30	109.9	—	—	Sl	

D n so f p k t b s 0.19 cm od 0.15 m id
0.80 cm od 0.59 cm d

second gauge (sensitivity 6.57 l) was connected to a mixing bulb and used to measure pressures of reactant or of mixtures of reactant and add it before the admission to the reaction vessel.

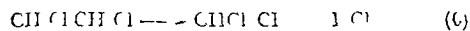
Product analyses were performed by glc. Products were admitted to the chromatograph through a sample loop employing greased taps. Absorption of 1% chloroethane vapour in the grease was minimised by diluting product mixtures with a known amount of nitrogen. An Aerograph gas-liquid sample system was also used as an alternative inlet system in some runs. The chromatograph used employed a hydrogen flow line and a flame ionisation detector. Ethylene and vinyl chloride analyses were performed on an 8 ft $\times$ $\frac{3}{16}$ in column (C) of Carbowax 1500 on Teflon 6 (Perkin Elmer DE106) operated at room temperature and a nitrogen flow rate of 40 cm³ min⁻¹. A standard mixture was used to calibrate the instrument daily; the mean error in the calibration was ± 5 %. Both components in the products were examined on a Perkin Elmer 111 Gas chromatograph. Two columns were employed in series at 40°C. The first column (C) was packed with 20% diethyl sebacate on 60–80 Chromosorb P (DE 10) and the second (C) with 3% diethyl sebacate on 60–80 silica gel (DE 108). A back flush method was used to avoid factors of high back pressure in the column.

RESULTS

Overall Stoichiometry and Reaction Products—The major organic product of the reaction is vinyl chloride and this was identified from comparison of its retention times on column C and a 4 ft column of silica gel packed with 10% diethyl sebacate on 60–80 Chromosorb P (DE 10) and the second (C) with 3% diethyl sebacate on 60–80 silica gel (DE 108). A back flush method was used to avoid factors of high back pressure in the column.

A large amount of minor products was observed when the product samples were analysed on column C. The products identified were: ethylene, acetylene, propene, and butene. The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.

The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.



The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.

close to 0.00 at 40°C and the mean $\Delta P/P_{\text{initial}}$ was determined chromatographically as 1.09 ± 0.03 .

Reaction Stoichiometry and Reaction Products—The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.

Typical plots of $\Delta P/P_{\text{initial}}$ and of rate of pressure change (dP/dt) against time are shown as curves A and B in Figures 1 and 2. The former are approximately linear in contrast to the marked S shape observed at high s .

In the vessels M and N the vinyl chloride formed was virtually equal to the pressure rise and linear plot of

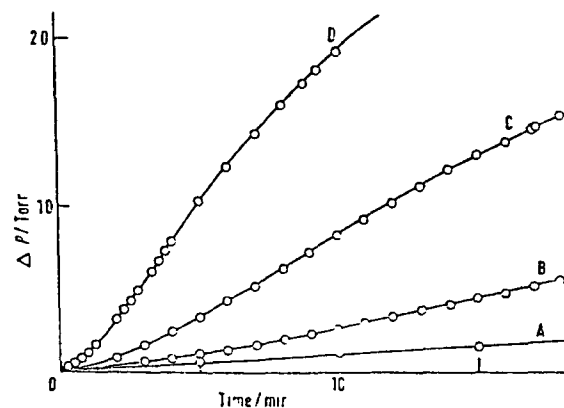


FIGURE 1. Vessel A: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$. Vessel B: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$. Vessel C: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$.

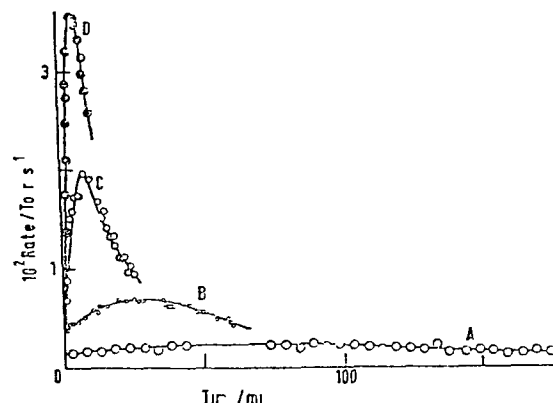


FIGURE 2. Vessel A: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$. Vessel B: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$. Vessel C: $s = 1.4$ m, $V = 1$ l, $P = 1$ atm, $T = 40^\circ\text{C}$.

The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.

The products were identified by comparison of their retention times with those of known compounds.

At the same time, the effect of the temperature on the rate of reaction was studied. The rate of reaction was measured at 40°C and 100°C in the presence of 1% of the catalyst. The results are shown in Figure 3. The rate of reaction increases with increasing temperature. The activation energy of the reaction was calculated to be 10.5 kcal/mol.

The effect of the surface area of the catalyst on the rate of reaction was also studied. The results are shown in Figure 4. The rate of reaction increases with increasing surface area of the catalyst. The order of reaction with respect to the catalyst was found to be 1.0.

The order of reaction with respect to the reactants was also studied. The results are shown in Figure 5. The order of reaction with respect to the reactants was found to be 1.0.

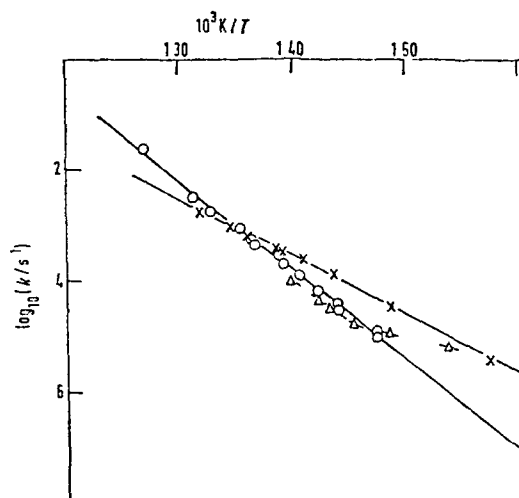


FIGURE 3. Effect of temperature on the rate of reaction. Δ and $\times$ are data for 1% catalyst; $\circ$ and $\bullet$ are data for 10% catalyst. $\text{CHCl}_3 = 40 \text{ Torr}$.

be 1 ± 0.1 and the activation energy from these data is 10.5 kcal/mol ($E_a = 7.4$) at an initial pressure of 40 Torr and reaction as 3.0 cal/mol.

The formation of vinyl chloride in packed vessels closely parallels the pressure change and leads to similar sigmoid curves. The amount of ethylene is increased compared with that in the low surface volume vessels. When the top of the packed vessel is filled with the most active catalyst, the rate of reaction is increased. The ratio of the amount of ethylene present to the amount of the catalyst is about 0.1. The rate of reaction of ethylene formation is about 0.1 times as efficient as vinyl chloride halving the rate. The results are shown in Figure 5.

The effect of the initial pressure of the reactants on the rate of reaction was also studied. The results are shown in Figure 6. The rate of reaction increases with increasing initial pressure of the reactants. The order of reaction with respect to the reactants was found to be 1.0.

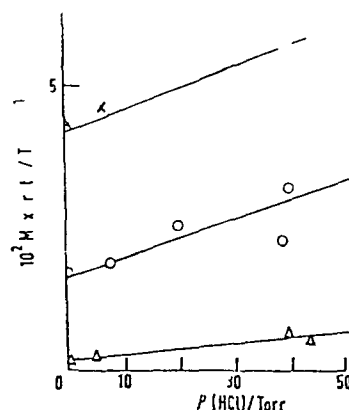


FIGURE 4. Effect of HCl partial pressure on the rate of reaction. Δ and $\times$ are data for 1% catalyst; $\circ$ and $\bullet$ are data for 10% catalyst. $\text{CHCl}_3 = 40 \text{ Torr}$.

seen that the HCl effect is too small to account for the observed autocatalysis. Thus, with an initial pressure of 40 Torr at 420°C, the maximum rate occurs at $\Delta P = 1.0 \text{ Torr}$. From Figure 4, a pressure of 1.0 Torr HCl increases the rate by 10% whereas the normal ratio of maximum rate to initial rate in this vessel is ca. 1000. It can also be deduced from Figure 4 that the HCl effect is relatively greater at lower surface volumes.

Vinyl chloride and ethylene. The two other products of the reaction both show the rate of pressure rise to some extent when added totally. The effect of these additives is observed on the products of 40 Torr 1,2-dichloroethane at 420°C in vessel M. Ethylene is found to be about 1.0 times as efficient as vinyl chloride halving the rate. The results are shown in Figure 5.

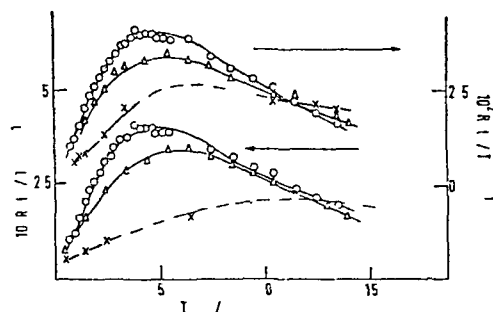


FIGURE 5. Effect of initial pressure of the reactants on the rate of reaction. Δ and $\times$ are data for 1% catalyst; $\circ$ and $\bullet$ are data for 10% catalyst. $\text{CHCl}_3 = 40 \text{ Torr}$.

The effect of the initial pressure of the reactants on the rate of reaction was also studied. The results are shown in Figure 6. The rate of reaction increases with increasing initial pressure of the reactants. The order of reaction with respect to the reactants was found to be 1.0.

Most 340°C normal pyrolysis which are performed between 100 and 150°C produced a normal rate and no effect of removal of chlorine by evaporation and no permanent effect of chlorine on the vessel surface.

The half-life is 10³ s at 100°C and 10² s at 150°C. The rate of pyrolysis which decreased rapidly with time. Vinyl chloride was the only or an end product detectable from the continuous added chlorine.

Oxygen. Addition of nitric oxide in small amounts of oxygen had a remarkable effect upon the pyrolysis. This is illustrated in Fig. 6 which shows that the pressure change is initially low but that after some time the pyrolysis accelerates to a maximum rate. The time at which this occurs is dependent upon both initial reactant and oxygen pressure. Petro et al. (93 To / 0 To + 1 d chloro

process was investigated at (491 ± 1)°C in vessels of varying size. The results are in Table C. The rate of pyrolysis obtained between the amount of vinyl chloride formed and the pressure change is a function of the vessel size. The rate of pyrolysis is a function of the amount of vinyl chloride formed. The amounts of ethylene generally were larger than the amounts of pyrolysis but a separate experiment confirmed that pyrolysis of propene alone to yield ethylene is negligible under the conditions.

The inhibited pyrolysis is approximately of the first order in 1,2-dichloroethane and rate constants determined from the Arrhenius plots (Fig. 7) are compared with the results of other workers in the Arrhenius plot (Fig. 7). The resulting Arrhenius equation which best describes the results for the propene inhibited pyrolysis is () a plot of which for A

TABLE

Propene inhibited pyrolysis of 1,2-dichloroethane at 491 ± 1°C

(ΔP)/ mm	P/T	$P(\text{CH}_3)/T$	$10^3 (1/t)/T$	$10^3 (1/t)/T$	$10^3 (1/t)/T$	$P(\text{CH}_3)/T$	$P(\text{CH}_3\text{Cl})/T$	$\Delta P/T$
1.40	40.8	0.9	1.9	1.9	1.0	0.014	1.47	1.37
	40.1	1.90	1.8	1.8	1.20	0.016	1.3	1.30
7.14	40.5	0	8.3	8.3	1.1	0.03	3.71	3.46
	40.4	1.00	2.9	2.9	1.80	0.263	3.21	3.10
	40.3	0.3	6	6	1.20	0.131	1.67	1.93
3.4	40.3	0	4.5	4.5	—	—	—	—
	40.3	0.9	1	1	30	0.8	1.9	1.6
	40.3	1.9	7.4	7.4	—	—	—	—
1.1	43.0	2.1	10	10	30	0.0	1.44	4.6

ethylene has no effect upon the pyrolysis under similar conditions. These experiments were done under low pressure conditions (see Table) and oxygen addition was found to have relatively little effect in a packed bed (M).

Figure 1. Line B is a plot of the Arrhenius equation for the inhibited pyrolysis given by Barton and Hottel which does not appear to fit the results.

$$k_{\text{obs}}/s = 10^{-5} \exp(-54,000 \pm 500)/RT \quad (7)$$

The pyrolysis of 1,2-dichloroethane in the presence of propene. Carbon Sulfide—The results of 1,2-dichloroethane pyro

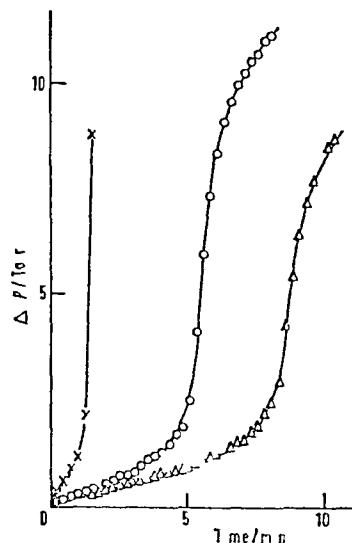
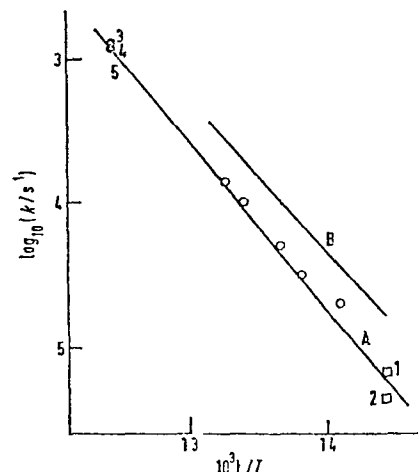


Figure 1. Line B is a plot of the Arrhenius equation for the inhibited pyrolysis given by Barton and Hottel which does not appear to fit the results.

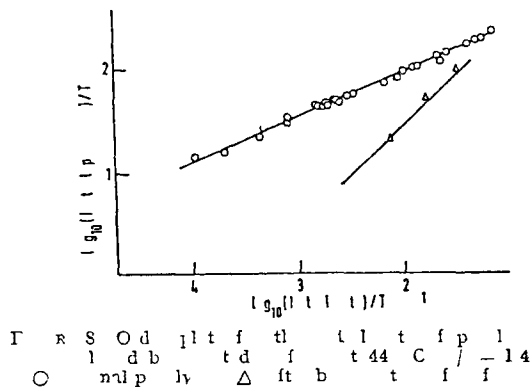
The pyrolysis of 1,2-dichloroethane in the presence of propene. Carbon Sulfide—The results of 1,2-dichloroethane pyro



The pyrolysis of 1,2-dichloroethane in the presence of propene. Carbon Sulfide—The results of 1,2-dichloroethane pyro

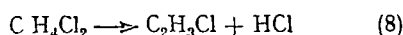
1 so a sp l t c c b o s a c p o t e l
p o l y I t o l l l t c l t n c t s
l t c t l t e o f t h e p l s o c f c s n d
t l f j c t t n l I t
h r o l l t h t t o f p y s t l o n t h e
f t c ' o f l t t c o u n t e l
o l l l a l l l l t h o t t e b o n
s u r f a c e s

B t n o f a l d l l o o c t h r e c a b o i s r f a c e a s
t u d e l b y a d m i t t b r o r n (P = 4 T o r r) f o r 5 n n t o
c l M a t e o a l p y o l s s t h o l l d l l o r o
t h r u T h e s l v a s t h n e r e a t e d r s e d 3 t i m e s
t h i t o r a n d f m p e d t o 10 l f l h u b s e q u e n t
p y o l y c s o f 1,2 d i c h l o r o e t h a n e i n t h i s e l l o w e d f a s t e r
i n t h i r r a t e s (T a b l e 8)



DISCUSSION

I r o m t h e e f f e c t s o f a d d e d i n h i b i t o r s a n d a c c e l e r a t o r s
u p o n t h i s p y r o l y s i s i t i s c l e a r t h a t i t p r o c e e d s p r e d o m i n a n t l y
b y a f r e e r a d i c a l c h a i n m e c h a n i s m I n a g r e e m e n t
w i t h t h e r e s u l t o f B a r t o n a n d H o w l e t t ¹ w e h a v e f o u n d
t h e m a x i m a l l y i n h i b i t e d r e a c t i o n w i t h p r o p e n e a s i n h i b i t o r
t o b e o f t h e f i r s t o r d e r i n 1,2 d i c h l o r o e t h a n e T h e
a r r e e m e n t b e t w e e n o u r r e s u l t s a n d t h o s e o f M a r s h ⁹
(s e e F i g u r e 4) w h o u s e d a l s o o t h e r i n h i b i t o r s l e n d s s u p p o r t
t o t h e i d e a t h a t a r e s i d u a l m o l e c u l a r e l i m i n a t i o n r e a c t i o n
(8) o c c u r s a n d t h a t t h i s c o r r e s p o n d s t o t h e o b s e r v e d r a t e
e q u a t i o n (9)



$$k_{inh}/s^{-1} = 10^{11.9} \exp(-54,000 \pm 3,000/RT) \quad (9)$$

S o m e R R I M c a l c u l a t i o n s b y H a s s l e r a n d S e t s e r ¹⁰
h a v e s h o w n t h a t t h e f a l l o f f p r e s s u r e f o r t h i s r e a c t i o n a t
400 K i s l i k e l y t o b e c a 10⁻² T o r r a n d i t w o u l d t h e r e f o r e
b e a f i r s t o r d e r r e a c t i o n u n d e r o u r e x p e r i m e n t a l c o n d i t i o n
(H a s s l e r a n d S e t s e r a s s u m e A = 10^{13.18} s⁻¹ a n d
E = 56,500 k c a l m o l⁻¹) A l t e r n a t i v e l y t h e m a x i m a l l y
i n h i b i t e d r e a c t i o n m a y b e a f r e e r a d i c a l p r o c e s s a n d t h e
m e c h a n i s m w h e n p r o p e n e i s i n h i b i t o r m a y b e s i m i l a r t o
t h a t s u g g e s t e d b y T h o m a s a n d S h u t t l e w o r t h f o r 1,2
d i c h l o r o e t h a n e p y r o l y s i s ¹¹

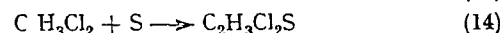
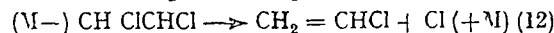
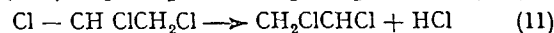
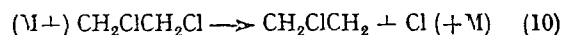
A T W M I P D M J t v f H 11 1966
I C I l d D W S t J C P l j 1966 45
6

T h e m a j o r d i f f e r e n c e b e t w e e n o u r r e s u l t f o r t h e r e
a c t i o n i n t e r m s o f l o w s u r f a c e v o l u m e r a t i o a n d t h o s e
o f B a r t o n a n d H o w l e t t i s o u r o b s e r v a t i o n o f a f i r s t o r d e r
(10) a n d a f a c t i v a t i o n e n e r g y o f 80 k c a l m o l⁻¹
o f r a c t i o n (11) w i t h t h e w o r k o f B a r t o n a n d H o w l e t t
t h a t i s f o u n d b y r e a c t i o n t o b e o f t h e f i r s t o r d e r
B a l l a n d C r e m e r h o w e v e r f o u n d f i r s t o r d e r b e h a v i o u r
a t h i g h p r e s s u r e s b u t r e p o r t e d a n i n c r e a s e i n t h e o r d e r
o f r e a c t i o n a t p r e s s u r e s b e l o w 50 T o r r T h o m a s a n d
S h u t t l e w o r t h ¹¹ h a v e a l s o r e c e n t l y f o u n d t h e r e a c t i o n t o
b e o f t h e s e c o n d o r d e r

B e c a u s e o f t h e d i f f e r e n c e i n o r d e r w e h a v e o b s e r v e d
i t i s d i f f i c u l t t o c o m p a r e o u r r e s u l t s a t d i f f e r e n t t e m
p e r a t u r e s w i t h t h o s e o f o t h e r w o r k e r s f o r t h i s r e a s o n
w e h a v e c h o s e n a s e r i e s o f r u n s a t a f i x e d i n i t i a l p r e s s u r e
o f 40 T o r r a n d c a l c u l a t e d a p s e u d o f i r s t o r d e r r a t e
c o n s t a n t k = r a t e / i n i t i a l p r e s s u r e F i g u r e 3 s h o w s a
c o m p a r i s o n o f a p l o t o f l o g k a g a i n s t K / T w i t h t h e
r e s u l t s o f o t h e r w o r k e r s T h e a p p a r e n t a g r e e m e n t o f
o u r r e s u l t s w i t h t h o s e o f B a r t o n a n d H o w l e t t a t t e m
p e r a t u r e s a r o u n d 400 C m u s t b e r e g a r d e d a s c o i n c i d e n t a l

T h e a c t i v a t i o n e n e r g y d e r i v e d f r o m o u r r e s u l t s i s
83 ± 3 k c a l m o l⁻¹ s i g n i f i c a n t l y h i g h e r t h a n t h a t p r e v i o u s l y
r e p o r t e d b y B a r t o n a n d H o w l e t t T h e d i s c r e p a n c y
c o u l d p o s s i b l y b e a t t r i b u t e d t o t h e i r h a v i n g m e a s u r e d
m a x i m u m r a t h e r t h a n i n i t i a l r a t e s o f p y r o l y s i s W e
h a v e s h o w n t h a t t h e a c t i v a t i o n e n e r g y o b s e r v e d a t h i g h
s u r f a c e v o l u m e r a t i o i s c o n s i d e r a b l y l e s s t h a n t h a t a t
l o w s u r f a c e v o l u m e r a t i o (e g 3.0 k c a l m o l⁻¹ f o r v e s s e l
M₂) a n d B a r t o n a n d H o w l e t t u s e d a r e a c t i o n v e l o c i t y
o f s u r f a c e v o l u m e r a t i o 9.1 c m³ i n t h e i r w o r k c o m p a r e d
w i t h 1.3 c m³ f o r o u r v e s s e l M₁

F o r t h e p y r o l y s i s a t l o w s u r f a c e v o l u m e r a t i o w e
s u g g e s t a m o d i f i e d H o w l e t t m e c h a n i s m i n w h i c h c h a i n
t e r m i n a t i o n o c c u r s b y t h e d e s t r u c t i o n o f r a d i c a l s s i n g l y
a t t h e w a l l i n r e a c t i o n s (10) — (12) a n d (13) o r (14)



O f t h e t w o r e a c t i o n s w h o s e r a t e c o n s t a n t s m i g h t b e
p r e s s u r e d e p e n d e n t r e a c t i o n (10) w h i c h p r o b a b l y h a s a n
a c t i v a t i o n e n e r g y o f c a 80 k c a l m o l⁻¹ i s m o r e l i k e l y t o b e
o f t h e f i r s t o r d e r t h a n r e a c t i o n (12) f o r w h i c h t h e a c t i v a t i o n
e n e r g y i s c a 24 k c a l m o l⁻¹ I f w e a s s u m e t h a t (12)
i s o f t h e s e c o n d o r d e r t h e r a t e e x p r e s s i o n o b t a i n e d b y

$$= k_{10}k_{11}k_{13}^{-1}[C_2H_4Cl_2]/[S] \quad (15)$$

$$= k_{10}k_{11}k_{14}^{-1}[M][C_2H_4Cl_2]/[S] \quad (16)$$

s t e a d y s t a t e m e t h o d s f r o m (10) (11) (12) a n d (13) i s
t h e e q u a t i o n (15) a n d f r o m (10) (11) (12) a n d (14) i s
e q u a t i o n (16) E x p r e s s i o n (16) w o u l d p r e d i c t a c h a n g e

P J R h d A J S l t l o t h p j p s t d t
C h m S t C t y f l l 1968
P J T l d A J S l t l o t h p l n
t

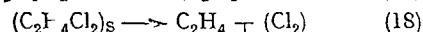
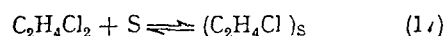
in order at sufficiently high pressure where reaction (1) becomes of first order. There was no evidence for this but (12) may well be of the second order throughout the pressure range used. It is not possible to decide between the termination processes (13) and (14) since the steady state concentration of C_2H_3Cl is likely to be much lower than that of chlorine atoms; the latter will diffuse more rapidly to the surface. If steps (13) and (14) occur on virtually every collision with the surface then rate constants k_{13} and k_{14} are both proportional to $[M]^{1/2}$ and this would increase the predicted order of the reaction.

Either (15) or (16) would therefore account for the observed order of between 2 and 3. Although expression (16) predicts a dependence on inert gas concentration which was not observed in the experiment with added nitrogen these cannot be regarded as conclusive since nitrogen may well be much less efficient than the parent molecule in such a reaction as step (12).

The inverse dependence of rate upon s/v has not been tested since under the s/v conditions of all vessels except M_1 and M_4 pronounced autocatalysis occurred and the surface in these vessels is believed to be responsible for initiation rather than termination.

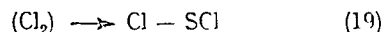
Autocatalysis and the Effect of Increased Surface Volume Ratio—The major results of changing the surface volume ratio are to increase the maximum rate of reaction and to produce sigmoid pressure-time curves (Figure 1). The rate of ethylene production was also increased in packed vessels and was found to be of order $ca. 0.5$ in 1,2-dichloroethane and with an activation energy of 47 kcal mol^{-1} .

If ethylene is produced by the homogeneous dechlorination of 1,2-dichloroethane then similar quantities of chlorine should also be produced. The fact that no molecular chlorine could be detected and that the reaction was found to be both surface dependent and unaffected by propene leads us to suggest reactions (1) and (18).



In reaction (18) the chlorine is physically adsorbed on the carbon coated vessel surface and thus removed from the gas phase. Some evidence in favour of such a step is provided by a study of the reaction between chlorine and charcoal at similar temperature.¹³

A desorption step such as (19) where S is a vacant



chemisorbed chlorine atom could lead to the observed autocatalysis of the reaction. The unrecognition of adsorbed 1,2-dichloroethane ($C_2H_4Cl_2$) would depend upon the adsorption characteristics of 1,2-dichloroethane on the type of surface. A summary to be available adsorbed and to observe Langmuir-Freundlich type

isotherm one would expect $[C_2H_4Cl_2]_s \propto [C_2H_4Cl_2]^n$ where n lies between 0 and 1.

From eq. (1) (–17) and (18) we obtain equation (20)

$$v(C_2H_4) = k_{18}[S] \left\{ \frac{k_1 [C_2H_4Cl_2]}{k_{-17} + k_{18}} \right\} \quad (20)$$

where $[S] \propto [C_2H_4Cl_2]^m$ and $-1 < m < 0$. If $m = ca. -0.5$ and $k_{17} \approx k_{18} \gg k_{18}$ we obtain equation (21)

$$v(C_2H_4) = k_{18}[C_2H_4Cl_2]^2 \quad (21)$$

Such an expression has been found experimentally and if this explanation is correct the activation energy for step (18) would be that observed experimentally, i.e. $47.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

The overall mechanism in high s/v reaction vessels can be postulated to be given by reactions (1) (–17) (18) (19) (11) (12) and (13). At maximum rate initiation is then effected by the surface reactions (1) (–17) (18) and (19) [instead of the homogeneous process (10)]. This could account for the increased rate observed upon increasing s/v and also the observed autocatalysis which could be due to the slow desorption step (19).

Since the concentration of chlorine in the gas phase would build up slowly it is not permissible to treat its concentration as having achieved a stationary state. The quantitative treatment of the autocatalytic effect therefore requires a more rigorous mathematical solution of the necessary differential equations.

A consequence of our suggested mechanism for the autocatalysis is that the initial rate of reaction at constant pressure in various vessels should decrease with increase in s/v because of the termination step (13) or (14).

The order of the initial rate should also be comparable with that obtained under low s/v conditions. The initial rates in packed vessels were low and difficult to measure accurately. It can however be seen from a comparison of curve A in Figure 2 with the normal pyrolysis curve at high s/v and otherwise similar conditions (which is shown in Figure 5) that the initial rate does appear to decrease with increase in s/v . An approximate order of between 2 and 3 can be derived from initial rate measurements in packed vessels which agrees with the order observed at low s/v .

A recent study by Thomas and Shuttleworth¹⁴ has shown that the rate of pyrolysis decreases with increase in s/v ratio in the range of $s/v = 1.0\text{--}6.0 \text{ cm}^{-1}$.

We would like to discuss with Drs P. J. Thomas and J. J. Shute the effect of temperature on the initial rate of pyrolysis and the effect of s/v ratio on the initial rate of pyrolysis (to be published).

[0/16 P. J. Thomas and J. J. Shute 1971]

R. R. P. 11 C. B. 11 J. C. I. 196 5