NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 122418

Int. Cl. C 07 c 21/06 Kl. 12o-19/02

Patentsøknad nr. 3705/68 Inngitt 19.IX 1968
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 21.III 1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 28.VI 1971
Prioritet begjært fra: 20.IX-67 Tyskland,
nr. P1618949

Solvay et Cie,
33, Rue du Prince Albert, Brussel 5, Belgia.

Oppfinner: Guillaume Coppens, 89, Avenue Louis Jasmin,
Brussel 15, Belgia.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av polymeriserbart vinylklorid.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av vinylklorid, som umiddelbart egner seg for polymerisasjon, fra produkter resulterende fra pyrolysen av 1,2-dikloretan.

Det er kjent at pyrolyseprodukter av 1,2-dikloretan som oftest inneholder små mengder av butadien, nemlig mellom 10 og 40 deler pr. million, regnet i forhold til vinylklorid. Disse mengder av butadien som finnes i vinylklorid-sluttproduktet er tilstrekkelige for å hindre dets polymerisasjon, og det er nødvendig å minske dem til mindre enn 5 deler pr. million for å kunne gjennomføre normalt polymerisasjonen, særlig ved hjelp av emulsjonsmetoden.

Skjønt det ble konstatert at butadienmengden var desto lavere jo renere det som utgangsmateriale anvendte 1,2-dikloretan var, er det alltid nødvendig at det ved hjelp av kjente metoder fra pyro-

lyse av 1,2-dikloretan erholdte vinylklorid renses for butadien.

Det har allerede vært foreslått å rense vinylklorid erholdt ved pyrolyse av 1,2-dikloretan ved å føre monomeren i blanding med hydrogenklorid i dampfase over en hydroklorerings-katalysator, såsom $HgCl_2$ eller $FeCl_3$. (Belgisk patent nr. 564 178). Denne metode krever imidlertid et ekstra anlegg for katalytisk behandling, hvilket kan øke produksjonskostander i vesentlig grad og krever at minst en del av det ikke omdannete dikloretan blir separert fra pyrolyseprodukter.

Ifølge fremgangsmåten beskrevet i US-patent nr. 3 142 709 renses vinylklorid for butadien ved å bringe flytende vinylklorid i berøring med en mengde av vannfritt hydrogenklorid som representerer 0,5 - 5 vektprosent av vinylkloridet i en tid av 2 minutter til 5 timer. Denne fremgangsmåte kan imidlertid på lignende måte som den som er nevnt tidligere, bare brukes for vinylklorid som allerede er separert fra andre pyrolyseprodukter, og den krever bruken av meget bestemte mengder av hydrogenklorid, da man i motsatt fall må utføre en ytterligere rensning for å fjerne overskuddet av hydrogenklorid.

Oppfinnelsen har som formål å tilveiebringe et enkelt og effektivt middel som eliminerer de ulempene som er forbundet med de kjente behandlingsmåter av vinylklorid-sluttproduktet, og som har den fordel at det ikke trenges noen ytterligere kostbar eller vanskelig operasjon.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av vinylklorid som er umiddelbart egnet for polymerisasjon fra et råprodukt av 1,2-dikloretan-pyrolyse, karakterisert ved at man kondenserer dette råprodukt under et trykk høyere enn atmosfæretrykk for å oppnå en flytende fase som modnes i minst 2 timer ved en temperatur mellom 0 og 100°C før man separerer bestanddelene.

Oppfinneren har overraskende nok funnet at den flytende fase etter en slik behandling ikke lengre inneholder merkbare mengder av butadien. I praksis holdes denne flytende fase i beholdere i hvilke man fordelaktig kan anbringe en fast hydroklorerings-katalysator, f.eks. et metallklorid, uten at det er nødvendig å tilsette noe reagens.

Det forutgående kondensasjonstrinn blir vanligvis utført ved hjelp av en passende avkjøling av de gassformede pyrolyseprodukter som er holdt under et trykk høyere enn atmosfæretrykket. Under denne kondensasjon oppnås en gassformet fase som er i likevekt med den flytende fase og som inneholder en bestemt mengde av butadien. Den flytende fase som fortrinnsvis er modnet, kan da brukes som vaskevæske for den gassformede fase, så at den absorberer rest-butadienet.

Den bør deretter utsettes for en ny modning i minst 2 timer. Man kan således konstatere at ved å gjenta denne operasjon i en eller flere kolonner, avhengig av innholdet av butadien i det rå pyrolyseprodukt, kan man til slutt oppnå en fullstendig rensning av det rå pyrolyseprodukt for butadien.

Bestanddelene av den modnete flytende fase som omfatter i det vesentlige hydrogenklorid, vinylklorid og ikke omdannet 1,2-dikloretan kan deretter separeres på hvilken som helst i og for seg kjent måte. Man kan eventuelt oppheve trykket og utsette de erholdte gasser for en destillasjon ved forholdsvis lave temperaturer. I praksis foretrekker man imidlertid å separere først hydrogenkloridet, deretter vinylkloridet i to suksessive kolonner som virker under et trykk nær trykket under hvilket den modnede flytende fase befinner seg, hvilket tillater at man ikke behøver å holde for lave destillasjonstemperaturer. Under disse betingelser er det imidlertid nødvendig at den organiske fase ikke forblir lengre enn 40 minutter i kokeren av destillasjonskolonnen for vinylklorid, og at temperaturen i kokeren ikke overskrider 160°C. Dersom man overskrider denne tids- og temperaturgrense, konstaterer man faktisk at det endelige vinylklorid kan tape sin polymerisasjonsevne.

For bedre å forklare hvordan denne rensning i flytende fase utføres, beskrives i det følgende to anordninger for dette formål under henvisning til vedføyede fig. I og II.

Ifølge fig. I holdes pyrolyseovnen 1 ved en temperatur i nærheten av 500°C under et trykk på 11 kg/cm^2. Ovnen, som eventuelt kan ha en føring av inert materiale på silisiumdioksydbasis, mates med rent 1,2-dikloretan. Produktene som forlater ovnen og som inneholder vesentlig vinylklorid, hydrogenklorid og ikke omdanner 1,2-dikloretan (opptil 50%), føres til 2, hvor de utsettes for en bråkjøling som bringer deres temperatur til ca. 150°C. Gassfasen som føres ut ved 3, inneholder da vinylklorid og hydrogenklorid, og den ledes til kolonnen 4. Den ved 5 under 2 uttatte flytende fase kjøles til 40°C under et trykk på 10 atm., og føres til en lagrings- eller modningsinnretning 6, hvor den forblir i minst 2 timer før den innføres i kolonnen 4 over ledningen 7. Den inneholder i det vesentlige 1,2-dikloretan, vinylklorid og litt hydrogenklorid.

Butadien som er tilstede i de til 2 innførte produkter befinner seg med en halvpart ved 3 og med en halvpart ved 5. Men man kan på overraskende måte konstantere at den flytende fase som befant seg i 6, praktisk talt ikke inneholder noen butadien.

Ved toppen av 4 separerer man hydrogenklorid ved ca. -30°C

under et trykk på 10 kg/cm^2, mens man uttar fra kokeren som holdes ved 90°C ved hjelp av ledningen 8 en flytende fase som man fører til kolonnen 10.

Ved toppen av 10 separerer man vinylklorid ved 40°C under et trykk på 5 kg/cm^2, mens man ved bunnen som holdes ved 150°C får i det vesentlige 1,2-dikloretan og klorerte C_4-produkter (ledning 11).

De fra 4 uttatte produkter forblir høyst 30 minutter i kokeren av kolonnen 10 og man konstaterer at det ved 10 endelig erholdte vinylklorid uten vanskelighet kan polymeriseres.

Det vil således sees at man ved anordningen allerede kan oppnå polymeriserbart vinylklorid fra pyrolyseprodukter, inneholdende høyst 10 deler pr. million av butadien i forhold til vinylklorid.

Når den opprinnelige mengde av butadien ved slutten av pyrolysen er høyst 20 deler pr. million i forhold til vinylklorid kan man fordelaktig arbeide i henhold til fig. II. Denne anordning er identisk med den som er vist på fig. I, unntatt at produktene som passerer ved 3, blir vasket ved 3-bis i motstrøm til en flytende fase som er uttatt gjennom ledningen 7, idet bunnpartiet fra denne vaskekolonne føres deretter til en beholder 6 hvor den forblir pånу i minst 2 timer før den ledes videre ved hjelp av 7.

Ved hjelp av denne anordning er det således mulig å eliminere fullstendig butadien i bunndelen av kolonnen 4.

Oppfinnelsen er selvsagt ikke begrenset til den viste anordning. Man kan f.eks. la den gassformede fase som kommer ut fra toppen av vasketårnet 3bis vaske pånу i motstrøm med en ny flytende fraksjon uttatt fra ledningen 7 og så videre, så at butadieninnholdet i vinylkloridet som finnes i de fra kolonnen 4 utstrømmende produkter bringes ned til de verdier som kan tåles for polymerisasjon, dvs. til høyst 5 deler pr. million.

Dette vinylklorid som erholdes ved toppen av kolonnen 10, er da umiddelbart egnet for polymerisasjon, når kokeren holdes ved en temperatur på høyst 160°C i en tid som ikke overskrider 40 minutter.

122418

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av vinylklorid som umiddelbart egner seg for polymerisasjon, fra et råprodukt av pyrolyse av 1,2-dikloretan, karakterisert ved at man kondenserer råproduktet under et trykk som er høyere enn atmosfæretrykk, hvoretter man lar den oppnådde flytende fase modne i minst 2 timer ved en temperatur mellom 0 og 100°C, fjerner hydrogenkloridet fra den modnede flytende fase på i og for seg kjent måte, hvorved man oppnår en organisk fase fra hvilken man ved destillasjon fjerner vinylklorid, idet den organiske fase ikke holdes lenger enn 40 minutter i kolonnesumpen og sumptemperaturen ikke overstiger 160°C.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at man uttar en del av den modnede, flytende fase, vasker gassfasen fra det rå pyrolyseprodukt i kondensasjonstrinnet med denne, og utsetter den flytende fase påny for modning i minst 2 timer.

Anførte publikasjoner: -

Fig.I

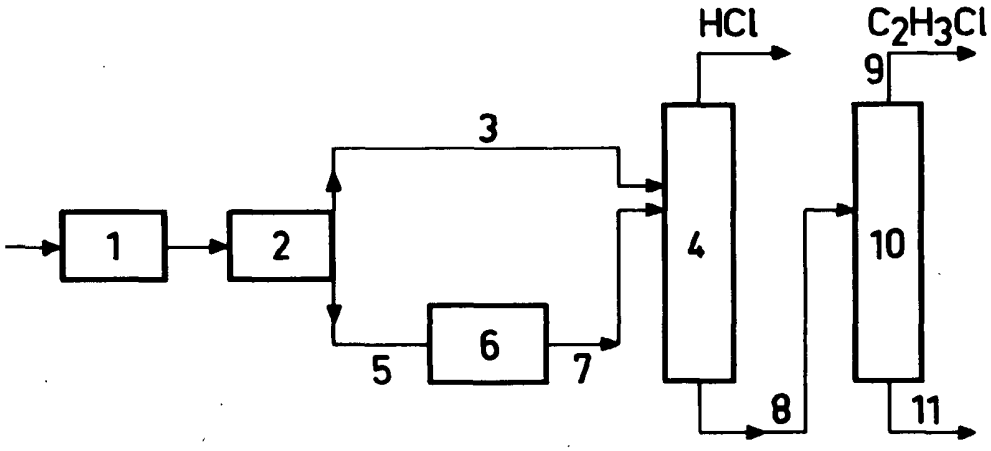


Fig.II

