

CLORURA DE VINIL

Clorura de vinil ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$, masa moleculară 62,51) este o substanță gazoasă la temperatura camerei, cu miros eterat, inflamabil.

Are temperatura de fierbere egală cu $-13,9$ grade C, iar cea de topire $-153,8$ grade C.

Densitatea în stare gazoasă la 0 grade C este $2,86\text{g/l}$, iar în stare lichidă la 0 grade C 912g/l .

Clorura de vinil este foarte puțin solubilă în apă, dar se dizolvă în compusi clorurați, alcool și alți solvenți.

Produsul poate fi transportat și depozitat în containere de oțel. În caz de depozitare îndelungată pe timp calduros, clorura de vinil se inhibă împotriva autopolimerației.

Există numeroase reacții chimice prin care se poate obține clorura de vinil. În industrie se aplică numai două și anume:

- reacția acetilenei cu acidul clorhidric;
- dehidroclorurarea diclorețanului obținut din etena.

Obținerea clorurii de vinil din acetilena:

La baza procesului stă reacția exotermă dintre acetilena și acid clorhidric:



Reacția are loc la $100\text{-}200$ grade C, în prezența unor derivați cu mercur, depuși pe carbine active, drept catalizator.

În țara noastră, acest procedeu se aplică la Combinatul Petrochimic Borzesti, unde acetilena se obține prin cracarea metanului în arc electric.

Obținerea clorurii de vinil din etena:

În țara noastră, acest procedeu este aplicat la Combinatul Chimic Rm. Valcea, în următoarea variantă:

- o parte din etena se clorurează la diclorețan, care este descompus în clorura de vinil și acid clorhidric;
- acidul rezultat este pus în contact cu o altă parte din etena, în prezența oxigenului, pentru a se obține o cantitate nouă de diclorețan.

Reacțiile chimice care stau la baza acestei metode sunt:

- clorurarea etenei: $\text{CH}_2+\text{CH}_2+\text{Cl}_2\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$;
- clorurarea diclorețanului: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}\rightarrow\text{CH}=\text{CHCl}+\text{HCl}$;
- oxiclорurarea etenei: $\text{CH}_2=\text{CH}_2+2\text{HCl}+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$.

Alături de diclorețan, amestecul de reacție mai conține etena și clor nereacționat, precum și mici cantități de hidrogen, oxigen, oxid și dioxid de carbon care însoțesc etena la clorurare. După cum se poate ușor remarca, dintr-un asemenea amestec diclorețanul poate fi ușor separat prin simpla condensare, el fiind singurul produs lichid la temperatura și presiunea normală.

Acest procedeu prezintă avantaje accesibilitatea și costul relativ scăzut al etenei și absența produsilor secundari.

Clorurarea etenei are loc la cca 115 grade C, în mediu de diclorețan, în prezența de catalizator (clorura ferică).

Oxiclorurarea etenei cu aer și acid clorhidric decurge la $270\text{-}300$ grade C, de asemenea în prezența unui catalizator.

Diclorețanul obținut prin clorurare și oxiclорurare este separat din produsele de reacție și purificat până la minimum 99,3% prin operații de rectificare.

Cracarea diclorețanului la clorura de vinil are loc la 460-465 gradeC, în prezența unei cantități mici de clor drept catalizator.

Gazele de cracare sunt formate din:

- clorura de vinil 42-44%;
- diclorețan netransformat 33-35%;
- acid clorhidric 23-25%.

Acest amestec este mai întâi supus condensării pentru separarea diclorețanului. Partea necondensabilă, care conține clorura de vinil, reprezintă un amestec asemănător cu cel obținut la fabricarea clorurii de vinil din acetilena și acid clorhidric. În consecință, separarea clorurii de vinil din acest amestec și purificarea ei se poate realiza prin metoda descrisă la procedeul amintit.

FABRICAREA CLORURII DE VINIL

Polimerizarea clorurii de vinil este o reacție puternic exotermă, care poate fi declanșată cu ajutorul inițiatorilor radicalici.

În industrie se aplică 3 procedee de polimerizare a clorurii de vinil:

- în masă;
- în emulsie;
- în suspensie.

Polimerizarea în masă:

-constă în încălzirea la 40-70 gradeC și 5-12 at a clorurii de vinil amestecate cu inițiator (de obicei peroxide organice). Acest procedeu nu se aplică la noi în țară.

Polimerizarea în emulsie:

-clorura de vinil polimerizează foarte ușor în emulsie apoasă, în prezența inițiatorilor solubili în apă la temperatura de 45-58 gradeC. Ca stabilizatori de emulsie se folosesc adesea emulgatori ionic, de tipul mersolatilor (amestecuri de alchilomonosulfonati de sodiu cu 12-51 atomi de carbon în moleculă).

Procesul tehnologic cuprinde următoarele faze:

- prepararea soluției de emulgator;
- prepararea fazei apoase;
- polimerizarea;
- degazarea latexului;
- Separarea polimerului din latex și uscarea lui;
- ambalarea polimerului.

Cu excepția primelor două faze, întregul proces poate funcționa continuu.

Schema tehnologică a instalației de polimerizare continuă în emulsie

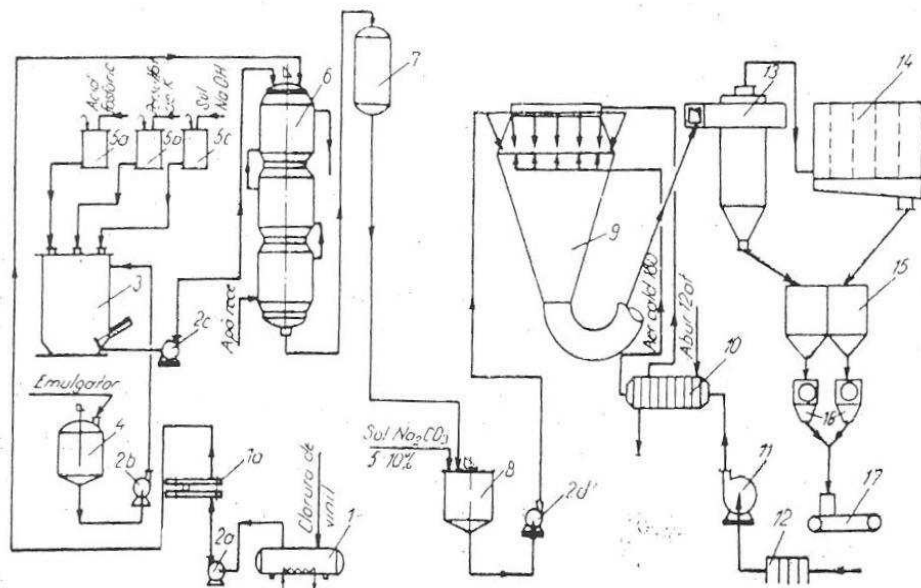


Fig. V.5. Schema instalației de polimerizare a clorurii de vinil în emulsie :

1 — rezervor de clorură de vinil ; 1. a — preîncălzitor ; 2 — pompe ; 3 — vas de preparare a fazei apoase ; 4 — vas de preparare a soluției de emulgator ; 5 — vase de măsură ; 6 — autoclavă de polimerizare ; 7 — separator ; 8 — rezervor de latex ; 9 — atomizor ; 10 — baterie de încălzire ; 11 — ventilator ; 12 — filtru de aer ; 13 — ciclon ; 14 — filtru de sați ; 15 — site ; 16 — buncăr ; 17 — bandă transportoare.

În vasul 4 se prepara soluția de emulgator în apa dedurizată, la concentrația 25%, care este pompată în vasul 3, pentru prepararea fazei apoase. În acest vas se mai introduce apoi soluție 3% de inițiator (persulfat de potasiu $K_2S_2O_8$) din vasul de măsură 5b, acid fosforic din vasul de măsură 5a și soluție 10% de hidroxid de sodiu din vasul de măsură 5c. Cantitățile de materiale se stabilesc astfel, încât faza apoasă din vasul 3 să aibă loc după omogenizare pH-ul prescrie (în jur de 7,5-8).

Polimerizarea are loc în autoclavă 6 (în realitate se folosesc baterii de cca 8 autoclave care funcționează concomitent, în paralel). Pentru aceasta, în autoclavă se introduce continuu, pe la partea superioară, clorura de vinil din rezervorul 1 (prevăzută cu răcire), preîncălzită de la -20 gradeC la 10 gradeC în preîncălzitorul 1a. Concomitent cu clorura de vinil se introduce apa de emulsie (faza apoasă) din vasul 3. Debiturile de monomer și apa de emulsie se reglează astfel, încât să se realizeze raportul prescrie, care variază între 1:1 și 1:2,3. Temperatura de polimerizare se menține, de asemenea, în limitele prescise ($45-58$ gradeC), în funcție de masa dorită în polimerul final.

Autoclavele sunt aparatele cilindrice verticale, prevăzute cu agitator și mantă prin care circula apa pentru preluarea căldurii de reacție. După 15-20 de zile funcționare, fiecare

autoclave se opreste pentru curatirea crustelor de polimer, care ingreuneaza transferul termic prin pereti.

Pe la fundul autoclavei se evacueaza continutul latex de polimer care trece in separatorul cu vid 7, unde clorura de vinil nepolimerizata (cca 20-30% din cantitatea introdusa in autoclave) este desorbitata si trimisa la recirculare. Latexul degazat este trimis la stabilizare cu o solutie 5-10% de carbonat de sodiu in vasul 8. In final latexul are un continut in polimer de cca 40%.

Din vasul 8, latexul este pompat in automizorul 9. Automizorul este un aparat conic in care are loc separarea polimerului din latex si uscarea cu ajutorul aerului. Aerul necesar separarii si uscarii este luat din atmosfera de ventilatorul 11 prin filtrul 12 si incalzit in bateria 10 la 140-160 gradeC, apoi este trimis la partea superioara a automizorului. Tot aici, prin doze speciale, latexul de policlorura de vinil este fin pulverizat (cu aer comprimat) in curentul de aer cald.

Deci, in automizor se formeaza o suspensie de particule de polimer in aer cald care contine vapori de apa supraincalzita. Aceasta suspensie trece in cicloul 13, unde se separa aproximativ 70% din praful de polimer uscat, cu o umiditate sub 1%, trece prin sitele 15 in buncarele de omogenizare in strat fluid 16, iar de aici la ambalarea in sac.

In tara noastra functioneaza de multi ani la Combinatul Petrochimic Borzesti o instalatie continua de polimerizare in emulsie a clorurii de vinil.

Polimerizarea in suspensie:

-este cel mai raspandit procedeu de fabricare a policlorurii de vinil, datorita simplitatii si economicitatii sale.

Cel mai frecvent, polimerizarea se realizeaza in regim discontinuu, pe sarje. Ca initiatori se folosesc, de obicei, peroxizi organici solubili in monomer, cum este peroxidul de lauroil. In ultimul timp se intrebuinteaza initiatori deosebit de active, de exemplu din categoria percarbonatilor, care maresc viteza de polimerizare si, corespunzator, sporesc productivitatea utilajelor de baza-autoclavele.

Masa de polimerizare este constituita din apa, monomer dispersat sub forma de picaturi, agent de stabilizare se folosesc derivati ai celulozei (metil-sau eticeluloza) sau alcoolul polivinilic. Acestia raman in cea mai mare parte si in produsul finit, ca invelis al particulelor de polimer. O sarja de polimerizare contine: doua parti apa, o parte clorura de vinil, 0,05-0,2% coloid de protectie fata de monomer.

Polimerizarea are loc sub agitare continua, la 45-65 gradeC, in functie de masa moleculara dorita in polimer. Cu cat temperatura va fi mai inalta cu atat masa moleculara a polimerului va fi mai mica.

Schema tehnologica a instalatiei de polimerizare discontinua in suspensie a clorurii de vinil

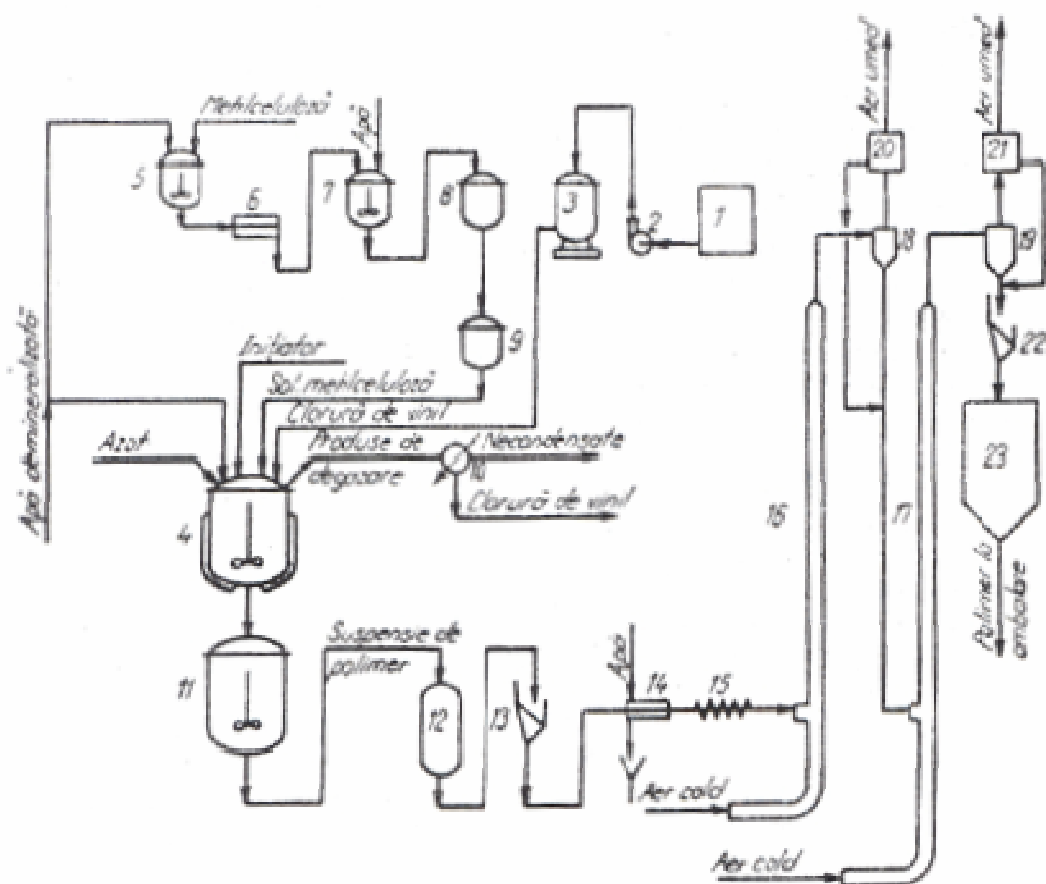


Fig. V.6. Schema instalatiei de polimerizare discontinuă în suspensie a clorurii de vinil:

1 — rezervor de monomer; 2 — pompă; 3 — cântar; 4 — autoclavă; 5 — vas de preparare a soluției de metilceluloză; 6, 14 — centrifuge; 7 — vas pentru corectarea concentrației soluției de metilceluloză; 8 — vas intermediar; 9 — vas de măsură; 10 — condensator; 11 — omogenizator; 12 — vas de alimentare; 13, 22 — valve; 15 — transportor; 16 — uscător pneumatic; 17 — uscător pneumatic II; 18, 19 — coloane; 20, 21 — filtre cu saci; 23 — buncăr.

Pregătirea soluției de stabilizator de suspensie are loc în vasul 5, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, în care se introduce o anumită cantitate de apă demineralizată, ce se încălzește la 85 gradeC și metilceluloza în cantitatea necesară formării unei soluții de 1%. După solubilizarea metilcelulozei la cald sub agitare, soluția se răcește la 30-35 gradeC și apoi se filtrează pe centrifuga 6, de la care este trimisă în vasul cu agitare 7. Aici se colectează concentrația exactă la valoarea 1%. Din vasul 7, soluția de metilceluloză se trimite în vasul de depozitare 8, în care poate fi păstrată timp de 3 zile și din care se depozitează în autoclavă, în cantitatea necesară prin intermediul vasului de măsură 9.

În autoclave de polimerizare 4 se încarcă mai întâi o anumită cantitate din totalul de apă demineralizată, apoi se adaugă soluția de metilceluloză, dozată în vasul de măsură 9, iar în final prin manlocul autoclavei se introduce inițiatorul, de exemplu peroxid de lauroil solid.

Dupa incarcare, autoclave se inchide etans, si se videaza cu ajutorul unei pompe pentru indepartarea oxigenului care ar inhiba reactia de polimerizare.

FABRICAREA POLICLORURII DE VINIL

Policlorura de vinil ocupa locul al II-lea dupa polietena, in productia de polimeri pentru materiale plastice.

In tara noastra se fabrica la Combinatul Chimic Rm. Valcea, Combinatul Petrochimic Borzesti si Intreprinderea Chimica Turda.

Policlorura de vinil se obtine sub forma de pulbere prin polimerizarea clorurii de vinil. Particulele (granulele) de policlorura de vinil pot fi compacte, cu suprafata specifica redusa si putere de adsorbtie de plastifiant scazuta sau dinotriva, poroase, cu suprafata specifica mare si putere de adsorbtie de plastifiant mare. Polimerul compact, care se obtine cel mai usor in emulsie, poate fi prelucrat sub forma de pasta fluida in amestec cu plastifianti, pentru obtinerea pielei artificiale, a jucariilor.

Polimerii cu porozitate mare, obtinuti in primul rand in suspensie si in masa, raman sub forma de pulbere uscata chiar in amestec cu cantitati mari (10-20%) de plastifiant. Amestecurile uscate de policlorura de vinil-plastifiant asa numitele dry blend-uri (uscat, amestec) se prelucreaza usor prin metodele conventionale de extrudare, injectie, calandrare, suflare, prin confectionare de folii, tuburi, butelii, dale pentru pardoseli.

In afara de porozitate, modul de prelucrare si domeniul de utilizare mai este dictat si de masa moleculara.

In cazul policlorurii de vinil se obisnuieste ca in locul masei moleculare sa se utilizeze valoarea K, sau K-WERT (valoare), calculate pe baza viscozitatii polimerului in solutie.

Cu cat valoarea K este mai mare, cu atat masa moleculara a polimerului este mai mare si prelucrarea acestuia reclama temperature mai inalte. Valoarea K pentru sortimente diferite de policlorura de vinil variaza, de regula, intre 58 si 71, exista si sortimente cu valoarea K 80 sau mai mare.

Policlorura de vinil este insolubila in solventi organici uzuali, dar se dizolva in tetrahidrofuran, cetone (mai ales ciclice), dimetilformamida, compusi organici clorurati. Obiectele de policlorura de vinil se pot intrebuinta pana la temperatura de 60 gradeC.

Peste aceasta valoare, proprietatile fizico-mecanice se inrautatesc rapid.