

Vinylchlorid

Vinylchlorid, Chloräthen, Chloräthylen, Monochloräthylen, ist heute als Grundmolekül des Polyvinylchlorids und seiner Mischpolymerisate ($\rightarrow$ Polymerisate, 14. Bd., S. 200/16) eines der wichtigsten und größten organischen Zwischenprodukte.

Vinylchlorid wurde von LIEBIG erhalten, als er 1,2-Dichloräthan (Äthylenchlorid) mit alkoholischer Kalilauge behandelte (vgl. V. Regnault, *Liebigs Ann. Chem.* 14, 34 [1835]). 1902 wurde dann von H. BILTZ (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 35, 3524 [1902]) beobachtet, daß bei thermischer Spaltung von gasförmigem 1,2-Dichloräthan Vinylchlorid neben Chlorwasserstoff in glatter Reaktion entsteht. Dieses Verfahren wurde aber erst etwa 60 Jahre später zum bevorzugten Herstellungsverfahren für Vinylchlorid. 1912 gelang F. KLATTE und E. ZACHARIAS (*Griesheim-Elektron, DRP. 278249*, 1912) die Synthese des Vinylchlorids aus Acetylen und Chlorwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid. Damit war dasjenige Verfahren gefunden, das den Weg zur technischen Herstellung öffnete und nach dem zunächst jahrzehntelang überall und fast ausschließlich gearbeitet wurde.

In Deutschland wurde anfangs der dreißiger Jahre im Werk Rheinfelden der damaligen I. G. mit der technischen Herstellung von Vinylchlorid begonnen. Mit den hier gewonnenen Erfahrungen errichtete die I. G. 1938 im Werk Schkopau bei Merseburg eine Großanlage mit der Endkapazität von 36 000 t/Jahr.

Etwa gleichzeitig wurde auch in England (*ICI*) und in den USA (*B. F. Goodrich Co.*; *Union Carbide Chem. Co.*) die Herstellung von Vinylchlorid in größerem Umfang aufgenommen. 1930 betrug die Produktion in den USA 2250 t.

Die ersten Anlagen zur Herstellung von Vinylchlorid aus 1,2-Dichloräthan in den USA errichteten die *Dow Chem. Co.* (die Anlage erreichte 1950 bereits eine jährliche Kapazität von 18 000 t) und die *Monsanto Co.* Die erste europäische Anlage dieser Art war eine technische Versuchsanlage der *Royal Dutch Shell* in Pernis (Holland), die um die gleiche Zeit betrieben wurde, und der dort 1956 eine Großanlage folgte. Ende 1964 wurden in den USA bereits etwa 60% der Gesamtproduktion von etwa 750 000 t Vinylchlorid aus 1,2-Dichloräthan bzw. aus Äthylen und Chlor hergestellt.

Physikalische Eigenschaften. Vinylchlorid, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, Mol.-Gew. 62,5, ist bei normalen Bedingungen ein farbloses, brennbares Gas mit schwach süßem Geruch; bei 760 Torr wird es bei $-13,8^\circ\text{C}$ zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit kondensiert; $\text{Fp} -153,8^\circ\text{C}$; $\text{Kp} -13,8^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,398$, $n_D^{25} 1,445$. Dichte, Viscosität und Dampfdruck des Vinylchlorids in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Dichte, Viscosität und Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur

$^\circ\text{C}$	-10	0	10	20	30	40	50	60	70
Dichte D_4	0,964	0,947	0,929	0,911	0,892	0,872	0,852	0,831	0,808
Viscosität cP	0,256	0,225	0,208	0,194	0,181	—	—	—	—
Dampfdruck kp/cm^2	1,2	1,7	2,5	3,4	4,6	6,1	7,7	9,6	11,6

Verbrennungswärme $-286,2 \text{ kcal/Mol}$ bzw. -4578 kcal/kg ; Bildungswärme $-7,5 \text{ kcal/Mol}$ bzw. -120 kcal/kg ; spez. Wärme (flüssig) $0,38 \text{ kcal/kg}$ bei 20° , (gasförmig) $0,20 \text{ kcal/kg}$ bei 25° ; Verdampfungswärme am Kp $4,9 \text{ kcal/Mol}$ bzw. $79,5 \text{ kcal/kg}$; Polymerisationswärme $17,0 \text{ kcal/Mol}$ bzw. 272 kcal/kg .

$T_k 156,5^\circ\text{C}$; $p_k 57,0 \text{ kp/cm}^2$; Flammpunkt (offener Tiegel nach *Cleveland*) -78°C ; Selbstentzündungstemperatur 472°C ; Explosionsgrenzen in Luft 3,8–29,3 Vol.-% bzw. 95–770 g/m^3 Luft. Dielektrizitätskonstante bei $17,2^\circ\text{C}$ 6,26.

Volumenminderung bei der Polymerisation etwa 35%.

Vinylchlorid löst sich unbegrenzt in fast allen organischen Lösungsmitteln bzw. Flüssigkeiten, ist aber unlöslich in den niederen Polyalkoholen. Bei $+20^\circ\text{C}$ lösen sich 0,11 g Vinylchlorid in 100 ml Wasser, entsprechend etwa 30 ml Gas in 100 ml Wasser; bei -20°C lösen sich 0,02 ml Wasser, bei $+20^\circ\text{C}$ 0,08 ml Wasser in 100 g Vinylchlorid.

Mit Wasser und Methanol bildet Vinylchlorid azeotrope Gemische, die bei 50°C 0,1 Tl. Wasser bzw. 0,2 Tl. Methanol auf 100 Tl. Vinylchlorid enthalten (*BASF*, unveröffentlicht).

Weitere physikalische Eigenschaften und Konstanten s. *Vinyl Chloride Monomer* (s. Lit. S. 94).

ich *Studienges. Kohle*,
h geworden ist und in
len kann, hat auch der

hase vinyliert werden.
ampfphase hergestellt,
u *Pont, AP. 2381338*,
über den Katalysator

das Verfahren der
Quecksilberacetat gut
stry 14, 1057 [1949]
[1963]) angegeben.
on Paraldehyd mit
werden; Ausbeute 86%

lymerisate herstellen,

Vinylester-Gemische
ren zugrunde liegen,

der Vinylester ver-
(7) (56%) und der
Vinyl-Versäure-

2. Aus dem Vinyl-

misch. Es enthält
Gew. beträgt 197;
1,439; spez. Gew.
im Hg, bei 110°C

ichgemachter Co-
273968, 1962, s. a.

L-CHEMIE GMBH.,

auf dem Gebiete der
: *Monomers, Inter-*
etate still growing
roleum Refiner 38,
etate: *Petroleum-*
ERER: *Chemische*
ANN: *Vom Ringen*
related *Polymers*,

O. Horn

Chemische Eigenschaften. In Abwesenheit von Luft (Sauerstoff) und Licht ist reines und trockenes Vinylchlorid in flüssigem und gasförmigem Zustand sehr stabil und nicht korrosiv. Z. B. bleibt flüssiges Vinylchlorid, das im Einschlußrohr in Gegenwart von Eisen 50 Tage lang auf 60°C gehalten wird, unverändert (BASF, unveröffentlicht); bei 444°C entstehen aus Vinylchloridgas nur geringe Mengen Acetylen und Chlorwasserstoff (D. H. R. Barton, K. H. Howlett, J. chem. Soc. [London], 1949, 166). Die chemischen Umsetzungen des Vinylchlorids beschränken sich fast ausschließlich auf die Reaktionen der Doppelbindung. Das Chloratom, als zweite funktionelle Gruppe, ist nur schwer austauschbar. Die wichtigste Eigenschaft des Vinylchlorids ist seine Fähigkeit zu polymerisieren, die schon 1870 von E. BAUMANN (Liebigs Ann. Chem. 163, 317 [1872]) beobachtet wurde. Von technischem Interesse sind außerdem die Anlagerung von Chlor zum 1,1,2-Trichloräthan (→ Chlorkohlenwasserstoffe, 5. Bd., S. 422), einem Vorprodukt des 1,1-Dichloräthens oder Vinylidenchlorids (→ Chlorkohlenwasserstoffe 5. Bd., S. 427), die Anlagerung von Chlorwasserstoff zum 1,1-Dichloräthan (→ Chlorkohlenwasserstoffe, 5. Bd., S. 419) und die Anlagerung von unterchloriger Säure zum Monochloracetaldehyd (→ Chloracetaldehyde, 5. Bd., S. 319).

Erwähnenswert ist die Peroxydbildung, die in der Praxis mehrmals beobachtet wurde, wenn Vinylchlorid an Leckstellen (z. B. an Pumpen) mit Luft in Berührung kam (I. G. und BASF, unveröffentlicht). Die dabei ablaufenden Reaktionen wurden neuerdings näher untersucht (s. K. S. Minsker, A. S. Shevliakov, G. A. Razuvaev, J. gen. Chemistry USSR [engl.] 26, 1082 [1956]; G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, ebenda 28, 957 [1958]; M. Lederle, Angew. Chem. 71, 162 [1959]).

Herstellung

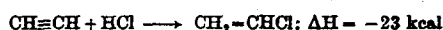
Zur technischen Herstellung von Vinylchlorid eignen sich die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen, $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (Acetylen-Verfahren), und die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1,2-Dichloräthan, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl}$ (Dichloräthan-Verfahren).

Daneben wurden zahlreiche weitere Herstellungsmethoden bekannt, die aber (bisher) keine technische Bedeutung erlangt haben (s. S. 93).

Bis etwa 1960 wurde fast ausschließlich das Acetylen-Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid angewandt, das heute jedoch zunehmend vom Dichloräthan-Verfahren verdrängt wird. Die Gründe dafür liegen in dem rasch wachsenden Angebot von billiger werdendem Äthylen, das Ausgangsmaterial für das 1,2-Dichloräthan ist (→ Chlorkohlenwasserstoffe, 5. Bd., S. 421), sowie vor allem in der Weiterentwicklung von Verfahren, die den beim Dichloräthan-Verfahren zwangsläufig anfallenden und oft nicht anderweitig unterzubringenden Chlorwasserstoff in wirtschaftlicher Weise wieder in Chlor überführen. Z. B. wurden der DEACON-Prozeß (→ Chlor, 5. Bd., S. 300) im SHELL-Chlor-Verfahren (s. Shell-Prospekt: The Shell Chlorine Process, Juli 1965) und die Salzsäure-Elektrolyse (→ Chlor, 5. Bd., S. 303) im HOECHST-UHDE-Verfahren (s. H. Hölemann, Chemie-Ing.-Techn. 34, 371/76 [1962]; E. Dönges, J. Schrücker, ebenda 37, 498/500 [1965]) bis zur großtechnischen Anwendung weiterentwickelt. Ein besonderer Fortschritt wurde dadurch erzielt, daß es in den letzten Jahren gelang, die Chlorierung von Äthylen mit Chlorwasserstoff unter gleichzeitiger Oxydation des Chlorwasserstoffs mit Sauerstoff („Oxychlorierungsreaktion“), wobei 1,2-Dichloräthan mit hoher Ausbeute entsteht (→ Chlorkohlenwasserstoffe, 5. Bd., S. 421), in den großtechnischen Maßstab zu übertragen (D. P. Burke, R. Miller, Chem. Week 95, 2. Hb., Nr. 8, S. 93/118 [1964]).

Da das Acetylen-Verfahren unter Verbrauch, das Dichloräthan-Verfahren dagegen unter Gewinnung von Chlorwasserstoff verläuft (nur bei der HCl-Abspaltung mit wäßriger Natronlauge, S. 91, geht der Chlorwasserstoff verloren), werden die beiden Verfahren in Betrieben, in denen Acetylen und Äthylen verfügbar sind, heute auch vielfach gemeinsam betrieben (Näheres zur Kombination der beiden Verfahren s. S. 93).

Acetylen-Verfahren. Die stark exotherme Anlagerungsreaktion



gelingt, wie bereits KLATTE u. Mitarb. (s. S. 87; Griesheim-Elektron, DRP. 288584, 1913) fanden, sowohl in der Gasphase an festen bzw. fluidisierten Kontakten als auch in der Flüssigphase an gelösten oder suspendierten Kontakten. In der Technik wird heute jedoch nur noch

das wei
seiner
noch k

Beim
Autoren
salzsäur
AP. 18
Gemisch
Lösung
von 90
15-18
wirtsch
zugewi
jedoch
Acetal
lag, be
der An

Die
Man le
oder n
silber
tionsg
durch

An
Verfah
Carbid
wieger
zehnte
wasser
zu ac
wegen
meris

De
vollst
bereit
komm

Fe

Acet

werd

Schäc

auf v

verdi

Restf

Die V

Kalib

(vgl.

Vortr

besse

Fü

Al-

bind

Acet

mat)

Chem

verw

In d

Fest

(J.

gefo

salz-

24930002

licht ist reines und
und nicht korrosiv.
Eisen 50 Tage lang
stehen aus Vinyl-
ton, K. H. Howlett,
chlorids beschrän-
katom, als zweite
t des Vinylchlorids
s Ann. Chem. 163,
ie Anlagerung von
einem Vorprodukt
5. Bd., S. 427), die
asserstoffe, 5. Bd.,
ldehyd ($\rightarrow$ Chlor-

htet wurde, wenn
(I. G. und BASF,
näher untersucht
? [engl.] 26, 1082
Angew. Chem. 71,

von Chlorwasser-
t die Abspal-
= $\text{CHCl} + \text{HCl}$

ber (bisher) keine

ellung von Vinyl-
ahren verdrängt
liger werdendem
hlenwasserstoffe,
en beim Dichlor-
terzubringenden
. B. wurden der
ell-Prospekt: The
. Bd., S. 303) im
962]; E. Dönges,
weiterentwickelt.
hren gelang, die
tion des Chlor-
than mit hoher
echnischen Maß-
. 93/118 [1964]).
dagegen unter
äßriger Natron-
en in Betrieben,
insam betrieben

. 288584, 1913)
in der Flüssig-
sch nur noch

das weit überlegene Gasphase-Verfahren angewandt. Der Vollständigkeit halber und wegen seiner vorübergehenden industriellen Auswertung wird das Flüssigphase-Verfahren jedoch noch kurz beschrieben.

Beim Flüssigphase-Verfahren wurden zuerst von KLATTE und später auch von anderen Autoren Quecksilbersalze als Katalysatoren vorgeschlagen, jedoch erwiesen sich hochkonzentrierte, salzsaure Lösungen von Kupfer(II)-chlorid-Ammonium-(Alkali)-chlorid, die NIEUWLAND (Du Pont, AP. 1812542, 1927, 1811959, 1928) einführte, als geeigneter. Das Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemisch wurde durch die in einem turmartigen Reaktionsgefäß vorgelegte heiße Kupfersalz-Lösung geleitet. Während der Reaktion stellte sich durch Verdampfung von Wasser eine Temperatur von 90–95°C ein. Bei der zur Erzielung brauchbarer und optimaler Raumzeitausbeuten (etwa 15–18 g/l/h) erforderlichen Belastung setzten sich die Gase aber nur zu etwa 80% um. Für eine wirtschaftliche Reaktionsführung war es daher erforderlich, zumindestens das Acetylen zurückzugewinnen. Der Aufwand für die Abtrennung und die erneute Verdichtung des Acetylens war jedoch beträchtlich. Außerdem bildeten sich bei der Reaktion zahlreiche Nebenprodukte, besonders Acetaldehyd, der z. T. in der Kontaktlösung zu harzartigen Produkten kondensierte. Die Ausbeute lag, bez. auf Acetylen, bei 92%, bez. auf Chlorwasserstoff wesentlich niedriger. Ein großer Teil der Anlage, insbes. der Kontaktturm, mußte gegen Salzsäure geschützt sein.

Die Herstellung in der Gasphase erwies sich demgegenüber als einfach und anspruchslos. Man leitet das Gemisch aus etwa äquimolaren Mengen Acetylen und Chlorwasserstoff drucklos oder mit nur schwach erhöhtem Druck über einen auf etwa 150–200°C gehaltenen Quecksilber(II)-chlorid-Kontakt und trennt aus dem durch Kälte oder Druck verflüssigten Reaktionsgas inertes und evtl. überschüssiges Gas und die schwerer flüchtigen Nebenprodukte durch Destillation ab. Der Umsatz ist hoch; die Ausbeuten liegen bei 98–99%.

Anforderungen an die Rohstoffe. Für die Herstellung des Vinylchlorids im Gasphase-Verfahren wird möglichst reines Acetylen benötigt. Das in seiner Reinheit unübertreffliche Carbidaetylen ist in jeder Hinsicht am besten geeignet, doch wurden bisher auch keine schwerwiegenden Nachteile bei den anderen Acetylenarten bekannt, die z. T. schon seit zwei Jahrzehnten verwendet werden. Allgemein gilt, daß das Acetylen keinen Schwefel- und Phosphorwasserstoff oder ähnliche, als Kontaktgifte wirkende Verbindungen enthalten darf. Auch ist darauf zu achten, daß mit dem Synthesegas keine Bestandteile eingeschleppt werden, die sich später wegen ihrer ähnlichen Siedepunkte nicht vom Vinylchlorid abtrennen lassen und die die Polymerisation bzw. die Polymerisate beeinflussen.

Der Chlorwasserstoff wird im allg. in geringem Überschuß angewandt, um einen möglichst vollständigen Umsatz des Acetylens zu erreichen. Er muß unbedingt chlorfrei sein, weil es sonst bereits beim Mischen mit Acetylen zu einer spontanen Reaktion mit explosionsartigem Verlauf kommen kann.

Feuchtigkeit muß schon aus Korrosionsgründen, aber auch zur Vermeidung stärkerer Acetaldehyd-Bildung und zur Verlängerung der Kontaktlebensdauer sorgfältig ausgeschlossen werden. Genauere Untersuchungen (BASF, unveröffentlicht) haben allerdings ergeben, daß die Schädlichkeit des Wassers nicht so groß ist, wie im allg. angenommen wird. Das Acetylen kann auf verschiedene Weise getrocknet werden. Nach einem älteren Verfahren wird es etwa auf 0,4 atü verdichtet und bei 0°C ausgekühlt, wobei sich die Hauptmenge des Wassers niederschlägt; die Restfeuchtigkeit wird bis auf einen Wert von etwa 0,5 g Wasser/m³ durch festes Ätzkali entzogen. Die Verwendung dieses relativ teuren Trockenmittels wird in Kauf genommen, wenn die anfallende Kalilauge bei nasser Aufarbeitung des rohen Vinylchlorid-Gases als Waschmittel gebraucht wird (vgl. S. 91). Besteht kein Bedarf an Kalilauge, so ist die Adsorptions-Trocknung, evtl. nach Vortrocknung durch Auskühlen oder Ausfrieren, wirtschaftlicher. Mit dieser können auch wesentlich bessere Trockenwerte erreicht werden.

Für den Chlorwasserstoff kommt nur die Trocknung mit konz. Schwefelsäure in Betracht.

Als Katalysatoren wurden viele Metallsalze, insbes. Chloride, aber auch andere Verbindungen, die die Anlagerung von Chlorwasserstoff (oder Halogenwasserstoffen allgemein) an Acetylen katalysieren, vorgeschlagen. Praktisch wird aber nur Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat), in Ausnahmefällen zusammen mit anderen Metallsalzen, z. B. Bariumchlorid (Wacker-Chemie, DBP. 891692, 1939) oder Cer(III)-chlorid (Monsanto Chem. Co., AP. 2446123/4, 1944), verwendet, das auf Trägerstoffe mit großer Oberfläche, meist Aktivkohle, aufgebracht wird. In dieser Form ist das Quecksilber(II)-chlorid hochwirksam und von unerreichter Selektivität. Festes oder gasförmiges Sublimat allein zeigt dagegen nur schwache oder keine Wirkung (J. van Dalsen, J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 489 [1934]). Im allg. wird geformte, 3–5 mm große Aktivkohle verwendet, die durch Aufsprühen oder Aufziehen einer salzsauren Sublimatlösung und anschließende Trocknung im Vakuum (Restfeuchtigkeits-

24930003

BFG36460

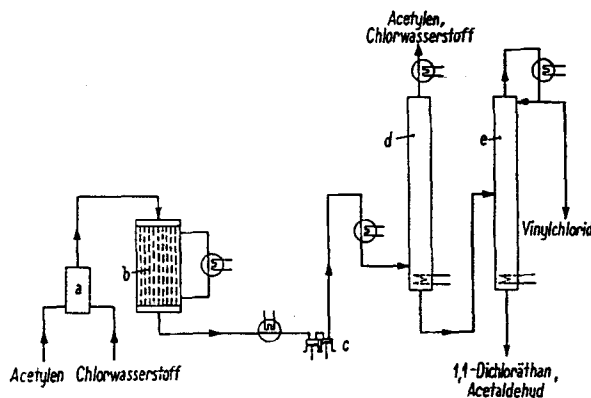


Abb. 4. Herstellung von Vinylchlorid aus Acetylen
a Gasmischer; b Synthesefofen mit Umlaufkühlung; c Rohgas-
verdichter; d Entgasungskolonne; e Vinylchlorid-Kolonne

[1957].) Die spezifische Leistung des üblichen Kontaktes beträgt 600–800 t Vinylchlorid/t. Im Laufe der Betriebsperiode nehmen der Sublimatgehalt und die Oberfläche des Kontaktes ab. Der verbrauchte Kontakt wird unter Gewinnung von Sublimat oder Quecksilber abgeröstet oder chemisch behandelt (*Th. Kraus, Österr. Chemiker-Ztg.* 52, 185/86 [1951]).

Die Fabrikationsanlage (s. Abb. 4) kann ganz aus Eisen gebaut werden und ist daher kostengünstig. Die wenigen Teile, die durch wäßrige Salzsäure gefährdet sind, werden oberflächlich dagegen geschützt.

Die gereinigten Gase Acetylen und Chlorwasserstoff werden zunächst im Gasmischer a gemischt und dann dem Synthesefofen b zugeführt. Bei Verwendung von reinem Acetylen arbeitet man meist drucklos, bei Verwendung von nur acetylenhaltigen, also verdünnten Gasen dagegen meist unter Druck, der sich nach dem Gasinhalt richtet (Näheres s. S. 93). Als Synthesefofen wird meist ein einfacher Röhrenofen mit Umlaufkühlung verwendet. Der Kontakt befindet sich in den Röhren, die Nennweiten von 40–80 mm und Längen von 3–5 m haben. Der frische, noch feste Kontakt wird zunächst im angewärmten Ofen mit Stickstoff oder zweckmäßiger und schneller mit Chlorwasserstoff getrocknet, wobei zur Vermeidung von Korrosion darauf zu achten ist, daß die Temperaturen der Rohrwandung über der Kondensationstemperatur der Salzsäure liegen. Die gebildete Salzsäure wird aus der säurefesten (keramisch ausgekleideten) Ofenspitze abgezogen. Nach Beschickung mit dem Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemisch bildet sich eine relativ kurze Reaktionszone aus, die den Ofen langsam durchwandert und deren Temperatur im Bereich von 140–200°C, vorzugsweise 180–190°C, gehalten wird. Bei Temperaturen über 220°C ist die Reaktion nicht mehr unter Kontrolle zu halten. Die Reaktionswärme wird durch umgewälzte, thermostabile Stoffe, wie Mineralöl, Diphyl, Dowtherm usw., oder durch eine Wasser-Siedekühlung, die eine Gewinnung von niedergespanntem Dampf erlaubt, abgeführt.

Die ersten großtechnischen Syntheseföfen, die von der I.G. im Werk Schkopau 1938 in Betrieb genommen wurden (und auch heute noch in Gebrauch sind), hatten bei einer Ofenlänge von 3 m ein Kontaktvolumen von etwa 6 m³ und erbrachten eine monatliche Leistung von 250–280 t. Inzwischen werden wesentlich größere Öfen gebaut. Als größte Einheiten wurden Öfen der Dow CHEM. CORP. bekannt, die bis zu 500 t/Monat erzeugen. Der gebräuchliche Röhrenofen ist günstig in seiner Konstruktion und Handhabung; er zeichnet sich durch selbsttätige Ausbildung einer Vor-, Haupt- und Nachreaktionszone, durch fast vollständigen Umsatz der Ausgangsstoffe in einmaligem Durchgang und durch Rückhaltung des flüchtigen Sublimats in den kälteren Zonen aus; er befriedigt aber nicht in der Wärmeleitung bzw. in den, gemessen an der Kontaktaktivität, relativ niederen Raumzeitausbeuten von 60–80 g/l/h. Aus diesem Grunde werden neuerdings Verfahren entwickelt, bei denen fluidisierter Kontakt im Wirbelbett verwendet wird. Mit diesem Verfahren können außerordentlich hohe Umsätze erreicht werden. Eine solche Anlage ist z. B. bei der BASF in Betrieb; nähere Angaben darüber wurden jedoch bisher nicht veröffentlicht. Auch die Verwendung eines FISCHER-Ofens (s. I. Bd., S. 911) als Synthesefofen wurde mehrmals vorgeschlagen (*Fortw. Hoechst, DBP. 832 148, 1948*).

Das den Ofen b verlassende, hochprozentige Reaktionsgas kann nach verschiedenen Methoden aufgearbeitet werden. Es enthält noch einen Rest an Acetylen und Chlorwasserstoff

gehalt etwa 2%) mit 5–10% Sublimat beladen wird. Kohleart und Sublimatkonzentration bestimmen in gewissen Grenzen die Aktivität und Lebensdauer des Kontaktes. Höhere Sublimatkonzentrationen als 10% können dort angewandt werden, wo es, wie bei fluidisierten Kontakten, leichter möglich ist, die Arbeitstemperatur im Synthesefofen zu beherrschen. (Näheres über zur Vinylchlorid-Herstellung verwendete Kontakte s. J. Janda u. Mitarb., *Chem. Zvesti* 11, 15/23, 248/58, 660/68 [1957], 12, 37/47, 155/62 [1958]; *Chem. Zbl.* 1959, 14364, 17035, 1960, 9514, 1962, 4875; D. H. R. Barton, M. Mugdan, *J. Soc. Chem. Ind.* 69, 75

sowie ab-
1,1-Dich-
vom Vin-
Bei d-
verdicht-
über di-
Wasser-
Kolonn-
teilweis-
Wese-
Kälte v-
gewasch-
Destille-
z. T. v-
verbleib-
wobei
Chlorw-
chlorid d-
Zur
geringe-
nicht i-

Die
von C

kann
Auch
als h-
phas-
Flüss-
ausge-
Be
Mitte-
lauge-
Druck-
entst-
phen-
Das
Inve-
Chlo-

Be-
was-
hoch-
sche-
Lebe-

Zu
nur
Dich-
ofen

Be-
verl-
über-
gese-
weil
Led-
Erf-
(J.
[19

24930004

2%) mit 5–10% Sublimen wird. Kohleartatkonzentration bei gewissen Grenzen die Lebensdauer des

Höhere Sublimaten als 10% können nicht werden, wo es, isolierten Kontakten, ist, die Arbeitsm Syntheseofen zu (Näheres über zur Herstellung verwendete s. J. Janda u. n. Zvesti 11, 15/23, 8 [1957], 12, 37/47, 1; Chem. Zbl. 1959, 1960, 9514, 1962, 2. Barton, M. Mug. Chem. Ind. 69, 75 00 t Vinylchlorid/t. iche des Kontaktes ecksilber abgeröstet 51)).

den und ist daher l, werden ober-

smischer a gemischt arbeitet man meist agegen meist unter seofen wird meist findet sich in den frische, noch feste liger und schneller zu achten ist, daß Salzsaure liegen. nspitze abgezogen. eine relativ kurze ur im Bereich von °C ist die Reaktion lzte, thermostabile kühnung, die eine

au 1938 in Betrieb Ofenlänge von 3 m 3 von 250–280 t. len Ofen der Dow enofen ist günstig Ausbildung einer Ausgangsstoffe in en kälteren Zonen Kontaktaktivität, werden neuerdings wird. Mit diesem Anlage ist z. B. it veröffentlicht. wurde mehrmals t verschiedenen Chlorwasserstoff

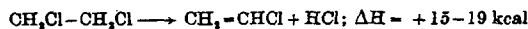
sowie als Nebenprodukte hauptsächlich das durch doppelte Chlorwasserstoff-Anlagerung gebildete 1,1-Dichloräthan neben wenig Acetaldehyd (zusammen etwa 0,2–0,5%), die sich aber beide leicht vom Vinylchlorid abtrennen lassen.

Bei dem in Abb. 4 wiedergegebenen Verfahren wird das Reaktionsgas zunächst im Rohgas verdichtet c auf einen Druck von 5–6 kg/cm² verdichtet und nach anschließender Verflüssigung über die Entgasungskolonne d geleitet, in der Acetylen, Chlorwasserstoff und inerte Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff usw., über Kopf abgehen. Anschließend trennt man in der Vinylchlorid-Kolonne e den Rückstand vom Vinylchlorid ab. Für dieses Aufarbeitungsverfahren wird eine teilweise salzsäurebeständige und daher meist teure Anlage, z. B. aus Hastelloy, benötigt.

Wesentlich einfacher kann die Ausrüstung sein, wenn man das Reaktionsgas drucklos mit Kälte verflüssigt. Hierbei muß das Gas aber zur Vermeidung von Korrosionen zunächst neutral gewaschen und zur Vermeidung einer Vereisung gut getrocknet werden. Dann wird es in einer Destillationskolonne einem Strom von –30°C kaltem Vinylchlorid entgegengeführt, wobei es z. T. verflüssigt wird; die schwerer flüchtigen Nebenprodukte 1,1-Dichloräthan und Acetaldehyd verbleiben im Sumpf. Das übergehende Vinylchloridgas wird kondensiert und auf –30°C abgekühlt, wobei der nichtkondensierbare Anteil, der aus inerten Gasen, wie Wasserstoff (der evtl. mit dem Chlorwasserstoff eingeschleppt wurde), Stickstoff usw., besteht, über Dach entweicht. Zuletzt wird das Vinylchlorid in einer Entgasungskolonne vom Acetylen befreit.

Zur Verhinderung einer Polymerisationsreaktion werden in einzelnen Teilen der Aufarbeitung geringe Mengen an Stabilisatoren, z. B. Phenol oder substituierte Phenole, zugesetzt, die aber nicht in das Reinprodukt gelangen dürfen.

Dichloräthan-Verfahren (englisch EDC- oder DCE-process). Die endotherme Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1,2-Dichloräthan zu Vinylchlorid



kann ebenfalls sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase vorgenommen werden. Auch hier ist das Gasphasen-Verfahren weit überlegen, schon deshalb, weil der Chlorwasserstoff als hochprozentiges Gas gewonnen wird, der bei der Abspaltung mit Natronlauge im Flüssigphasen-Verfahren in Form von Natriumchlorid verlorengeht. Im Ausnahmefall mag das Flüssigphasen-Verfahren, das auch historisch keine größere Rolle gespielt hat, heute noch ausgeübt werden. Es wird daher im folgenden noch kurz beschrieben.

Beim Flüssigphase-Verfahren wird der Chlorwasserstoff durch Einwirkung von alkalischen Mitteln aus dem Dichloräthan abgespalten. Z. B. wird flüssiges Dichloräthan mit 6%iger Natronlauge im Mol-Verhältnis 2:1 in einer Druckapparatur bei etwa 145°C und einem entsprechenden Druck von etwa 11 kg/cm² in einer Verweilzeit von 2–3 min umgesetzt. Als Nebenprodukte entstehen Äthylenglykol, Acetylen und Acetaldehyd. In Anwesenheit von Phenol oder Alkylphenolen soll die Reaktion schon bei 100–110°C gelingen (*Diamond Alkali*, A.P. 2585911, 1948). Das Flüssigphase-Verfahren ist als das technisch einfachste Verfahren mit dem geringsten Investitionsbedarf anzusehen; es ist jedoch durch den Aufwand an Natronlauge, den Verlust des Chlorwasserstoffs und die geringe Ausbeute von nur 90% äußerst unwirtschaftlich.

Beim Gasphase-Verfahren ist prinzipiell eine katalytische und eine rein thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung möglich. Für die katalytische Methode sind mehrere schon bei 300°C hochwirksame Kontakte, z. B. unbeladene und beladene Aktivkohle, bekanntgeworden, jedoch scheiterte die praktische Anwendung des katalytischen Verfahrens bisher an der sehr kurzen Lebensdauer der Kontakte.

Zur Gewinnung von Vinylchlorid aus Dichloräthan in der Gasphase kommt daher bis jetzt nur die thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung infrage, bei der reines und trockenes 1,2-Dichloräthan (Herstellung → Chlorkohlenwasserstoffe, 5. Bd., S. 420/21) in einem Pyrolyseofen bei etwa 500°C zu Vinylchlorid und Chlorwasserstoff gespalten wird.

Bei der Übertragung der dem Verfahren zugrunde liegenden, chemisch einfachen und glatt verlaufenden Reaktion in den großtechnischen Maßstab waren größere Schwierigkeiten zu überwinden, und auch heute ist die Entwicklung der einzelnen Arbeitsweisen noch nicht abgeschlossen, obwohl mehrere Großanlagen schon seit Jahren in Betrieb sind. Über den jeweiligen Stand der einzelnen Verfahrensvarianten wird daher nur sehr zurückhaltend berichtet. Lediglich die ROYAL DUTCH SHELL hat bisher ausführlichere Angaben über Arbeitsweise, Erfahrungen und Ergebnisse ihrer ersten größeren Anlage in Pernis (Holland) gemacht (*J. C. Flugter, J. J. Leedertse, R. H. Mettievier-Meyer, Chim. e Ind. [Milano] 33 (10), 613/19 [1951]; Chem. Age 65, 801/03 [1951]*).

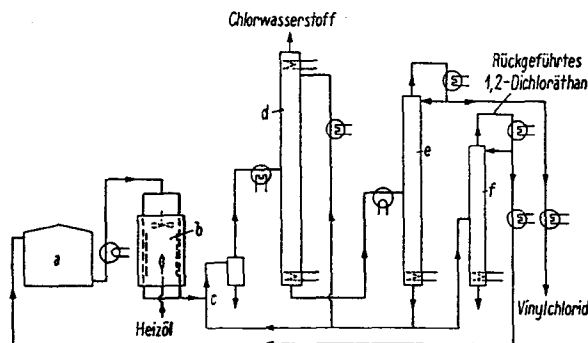


Abb. 5. Herstellung von Vinylchlorid aus Dichloräthan
 a Behälter für Dichloräthan; b Pyrolyseofen; c Vorrichtung zum Einspritzen von kaltem Dichloräthan; d Chlorwasserstoff-Kolonne; e Vinylchlorid-Kolonne; f Dichloräthan-Kolonne

Die Beschaffenheit des Dichloräthans ist von größter Wichtigkeit für den ganzen Prozeß und für die Qualität des Vinylchlorids. Dies gilt sowohl für das frische als auch für das rücklaufende Dichloräthan, die meist zusammen gereinigt werden. Insbes. ist bei der Reinigung darauf zu achten, daß Äthylchlorid und höherchlorierte Äthane, wie Tri- und Tetrachloräthan (die als Nebenprodukte der Äthylen-Chlorierung auftreten) sowie 1,1-Dichloräthan, Dichloräthylene und Chloropren (die als Nebenprodukte bei der Pyrolyse entstehen) möglichst weitgehend entfernt werden, um Nebenreaktionen, die zur Verschmutzung der Pyrolyseröhre führen, zu unterdrücken. Aus dem gleichen Grunde sind auch

Eisensalze auszuschließen. Wasser darf nicht anwesend sein, da es sonst bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches zur Bildung von wäßriger Salzsäure (Korrosionsgefahr) und auch zu Einfrierungen kommen kann. Die erforderliche Reinheit des Dichloräthans wird mit 99,7–99,9% angegeben, wobei für die einzelnen Verunreinigungen noch Grenzwerte gelten.

Bei der technischen Herstellung des Vinylchlorids (s. Abb. 5) wird das Dichloräthan von dem Behälter a kommend verdampft und dann in den mit Öl (oder anderen Brennstoffen) beheizten Pyrolyseofen b geleitet, wo es bei Temperaturen um 500°C zu 50–70% in Vinylchlorid und Chlorwasserstoff gespalten wird. Man kann das Dichloräthan dem Ofen aber auch flüssig zuführen. Die bekannten Ofentypen haben waagrechte oder senkrechte Spaltrohrschlangen (-schleifen) mit Weiten von 60–100 mm (wahrscheinlich auch mehr), die mit Strahlungs- oder Konvektionswärme beheizt werden. Die erforderlichen großen Wärmemengen werden durch Direktverbrennung von Gas oder Öl erzeugt. Eine Berührung der Rohre mit Flammen muß aber wegen der Gefahr einer lokalen Überhitzung, die zu Nebenreaktionen führt, unbedingt vermieden werden. Der von der ROYAL DUTCH SHELL (s. S. 91) beschriebene Ofen ist ein wärmefest ausgemauerter, stehender Eisenzylinder, in dem die Spaltrohre rund um eine von oben bis unten reichende Brennkammer senkrecht angeordnet sind. Die heißen Brenngase werden durch einen Ventilator um die Rohre geführt. Dieser Ofen soll eine gleichmäßige, sorgfältige und wirtschaftliche Beheizung gewährleisten. Die im allg. gebräuchlichen Öfen jeder Bauart haben Leistungen von 1000–2500 t Vinylchlorid/Monat. Wegen der hohen thermischen und chemischen Beanspruchung bestehen die Spaltrohre aus Chrom-Molybdän-legiertem Stahl. Die Arbeitsdrücke reichen von 2 kg/cm² bis 30 kg/cm² (Farbw. Hoechst, DBP. 857 957, 1950). Die Verweilzeiten betragen 4–5 s. In den Rohren bildet sich langsam ein kohleartiger Wandbelag, der den Wärmeübergang verschlechtert und Druckverluste verursacht. Er wird in gewissen Zeitabständen mechanisch oder durch Ausbrennen entfernt.

Nach Verlassen des Ofens muß das Spaltgas sofort durch Einspritzen von Dichloräthan (c in Abb. 5) abgeschreckt (gequencht) werden. Mit diesem Reaktionsabbruch unterdrückt man Sekundärreaktionen, die zur Bildung von störenden Nebenprodukten führen, und schlägt gleichzeitig teerige und kohleartige Bestandteile nieder, damit diese nicht in die Aufarbeitungsanlage geschleppt werden.

Nach weiterer indirekter Kühlung wird das Reaktionsgas in die Chlorwasserstoff-Kolonne d geleitet, in der das Vinylchlorid durch entgegengeführtes kaltes Dichloräthan ausgewaschen wird. Das Chlorwasserstoffgas geht hochprozentig über den Kopf der Kolonne ab. Der im wesentlichen aus Vinylchlorid und Dichloräthan bestehende Sumpf wird anschließend der Vinylchlorid-Kolonne e zugeführt und dort unter einem Druck von etwa 5 kg/cm² zerlegt. Die Reinigung des aus dem Sumpf abgehenden Dichloräthans wirft besondere Probleme auf, da vor der Wiederverwendung des Dichloräthans alle Nebenprodukte, die teilweise nahe dem Dichloräthan siedend, möglichst weitgehend entfernt werden müssen. Vor der Rückführung des Dichloräthans wird daher noch eine besondere Dichloräthan-Kolonne f zwischengeschaltet.

Das aus Dichloräthan gewonnene Vinylchlorid enthält als charakteristische Verunreinigung 1,3-Butadien, dessen Menge sich jedoch bei sorgfältiger Führung des Prozesses in Werten halten läßt, die bei der Polymerisation des Vinylchlorids nicht stören. Die

affenheit des Di-
sist von größter Wich-
n ganzen Prozeß und
tät des Vinylchlorids.
hl für das frische als
rücklaufende Dichlor-
geist zusammen ge-
n. Insbes. ist bei der
rauf zu achten, daß
und höherchlorierte
Fri- und Tetrachlor-
Nebenprodukte der
sierung auftreten) so-
rathan, Dichloräthy-
opren (die als Neben-
der Pyrolyse ent-
stht weitgehend ent-
im Nebenreaktionen,
umutzung der Pyro-
n, zu unterdrücken.
en Grunde sind auch
i der Zerlegung des
und auch zu Ein-
rd mit 99,7–99,9%

Dichloräthan von
offen) beheizten
chlorid und Chlor-
h flüssig zuführen.
gen (-schleifen) mit
Konvektionswärme
ktverbrennung von
en der Gefahr einer
rden. Der von der
er, stehender Eisen-
brennkammer senk-
die Rohre geführt.
die gewährleisten. Die
100 t Vinylchlorid/
hen die Spaltrohre
cm³ bis 30 kg/cm³
den Rohren bildet
htert und Druck-
durch Ausbrennen

Dichloräthan (c in
unterdrückt man
und schlägt gleich-
farbeitungsanlage

erstoff-Kolonne d
ausgewaschen wird.
r im wesentlichen
chlorid-Kolonne e
les aus dem Sumpf
rverwendung des
n, möglichst weit-
daher noch eine

che Verunreini-
Prozesses in
st stören. Die

Ausbeuten an Vinylchlorid und Chlorwasserstoff (bez. auf 1,2-Dichloräthan) betragen je 95–97%. Zur Aufarbeitung des als Nebenprodukt erhaltenen Chlorwasserstoffs auf Chlor s. S. 88.

Kombinierte Acetylen-Dichloräthan-Verfahren. Die kombinierte Arbeitsweise (englisch „balanced route“, französisch „procédé intégré“) für die Herstellung von Vinylchlorid wurde von der I. G. Lu. (DBP. 887 042, 1943) und von den MATHIESON ALKALI WORKS (AP. 2 412 308, 1944) vorgeschlagen. Sie umfaßt neben der eigentlichen Vinylchlorid-Gewinnung auch die Darstellung des als Zwischenprodukt benötigten Dichloräthans aus Äthylen. Ausgangsprodukte des kombinierten Verfahrens sind daher Acetylen, Chlorwasserstoff, Äthylen und Chlor. In Abb. 6 sind die Schritte der Vinylchlorid-Herstellung nach dem Acetylen-Verfahren und nach dem Dichloräthan-Verfahren (einschl. der Gewinnung des Dichloräthans aus Äthylen) und die Kombination beider Verfahren schematisch dargestellt.

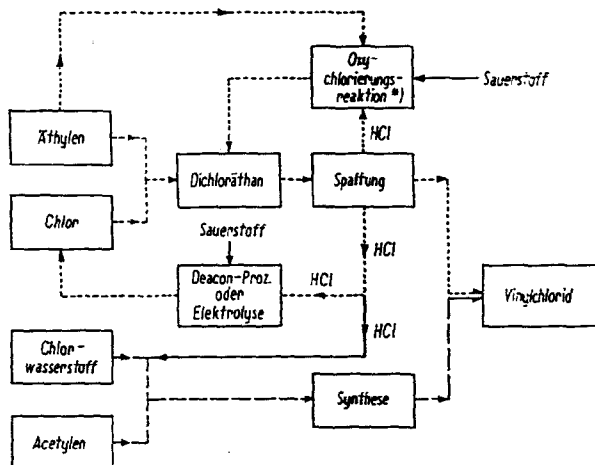


Abb. 6. Kombination des Acetylen-Verfahrens und des Dichloräthan-Verfahrens

— — — Acetylen-Verfahren; - - - - - Dichloräthan-Verfahren einschl. Herstellung des Dichloräthans und Verwertung des Chlorwasserstoffs; ——— Überführung des im Dichloräthan-Verfahren erhaltenen Chlorwasserstoffs in das Acetylen-Verfahren (*) Erläuterung der „Oxychlorierung“ s. S. 88)

In jüngster Zeit konnte das Kombinationsverfahren noch dadurch vereinfacht werden, daß man statt hochprozentigem Acetylen und Äthylen billigere, unzerlegte und durch Wasserstoff und Kohlenoxyd mehr oder weniger verdünnte Gemische der beiden Gase verwendet, wie man sie als Spaltgase aus Leichtbenzin und Erdöl auf die eine oder andere Weise gewinnt. Diese Gemische werden nacheinander mit Chlorwasserstoff und Chlor umgesetzt, wobei man in erster Stufe Vinylchlorid, in zweiter Stufe 1,2-Dichloräthan erhält, das dann in Vinylchlorid und Chlorwasserstoff gespalten wird. Solche Prozesse sind z. B. das NOC-Verfahren der SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE (SBA) (F. F. Braconier, *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner* 43, Nr. 11, S. 140/42 [1964]) und das japanische KUREHA-Verfahren (S. Gomi, ebenda 43, Nr. 11, S. 165/70 [1964]).

Weitere Herstellungsmethoden. Neben den technischen Verfahren sind verschiedene weitere Methoden zur Herstellung von Vinylchlorid angegeben worden, die ohne technische Bedeutung geblieben sind.

Z. B. wurde vorgeschlagen, Äthylen direkt substituierend mit Chlor (Shell, AP. 2 167 927, 1938) oder mit Metallchloriden, wie PdCl₂ (Farbw. Hoechst, DBP. 1 143 807, 1961) oder PdCl₂, CuCl₂ und CuBr₂ (Distillers Co., EP. 918 062, 1961), zu chlorieren. Eine Chlorierung von Äthylen mit Chlorwasserstoff unter Oxydation mit Sauerstoff und gleichzeitiger Spaltung des gebildeten 1,2-Dichloräthans wurde im F.P. 1 330 367 (ICI of Australia and New Zealand, 1962) angegeben. Bei der thermischen, photochemischen oder katalytischen Chlorierung von Methan und Äthan soll Vinylchlorid neben anderen Chloräthylen entstehen (G. R. Schultze u. Mitarb., DBP. 1 059 439, 1953, 1 064 053, 1955; Dow Chem. Co., AP. 2 140 547, 1936; auch E. T. McBee u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 41, 799/803 [1949]). Analog der Pyrolyse des 1,2-Dichloräthans wurde auch eine Pyrolyse von 1,1-Dichloräthan vorgeschlagen. Ausgehend von 1,1,2-Trichloräthan wird Vinylchlorid durch Reduktion mit Zinkstaub oder Eisen (I.G., DRP. 525 309, 1929) oder Wasserstoff an Kupfer- und Eisenkontakten (Du Pont, AP. 2 504 919, 1946) und ausgehend von 1,2-Dichloräthylen durch Reduktion mit Wasserstoff (P. Breteau, FP. 521 801, 1919) erhalten.

Qualität und Analyse. Die zahlreichen Vinylchlorid-Fabrikate sind im allg. sehr rein; z. B. werden Reinheitsgrade von 99,99% angegeben. Die Art der Fremdbestandteile (Stabilisator ausgenommen) hängt vom Herstellungsverfahren und, bei Verwendung von Acetylen, auch von Herkunft bzw. Qualität des Acetylen ab. Butadien, das insbes. in Vinylchlorid auftritt, das aus Dichloräthan hergestellt wurde (vgl. S. 92), wird als am meisten störend angesehen, da es die Polymerisation verzögert. Als oberer Grenzwert für Butadien gelten 20 ppm. Das reinste Vinylchlorid gewinnt man aus Carbidaetylen; es enthält abgesehen von einigen ppm Acetaldehyd praktisch keine anderen Substanzen. Bei Verwendung von Petroacetylen wird aber ein hinsichtlich des Polymerisationsverhaltens ebenbürtiges Vinylchlorid erhalten (vgl. auch 14. Bd., S. 200/01).

Die von den verschiedenen Firmen angegebenen Spezifikationen enthalten Grenzwerte für den Verdampfungsrückstand, für den Polymerisationsgrad/Zeiteinheit sowie für den Gehalt an Säure (freier Chlorwasserstoff), Acetaldehyd, Eisen, Acetylen, Butadien, Wasser und Stabilisatoren.

Für die Analyse eignet sich vorzüglich die gaschromatographische Methode mit dem Flammenionisationsdetektor (FID), mit der alle Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe erfaßt werden können. Eisen und Acetaldehyd werden am besten kolorimetisch bestimmt.

Lagerung und Transport. Vinylchlorid wird im allg. in verflüssigtem Zustand gelagert und transportiert. Es unterliegt daher sicherheitstechnisch in Lagerung, Umfüllung und Transport der Unfallverhütungsvorschrift 29: „Verdichtete, verflüssigte oder unter Druck gelöste Gase“ der BERURSGENOSSENSCHAFT DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

In vielen Staaten, z. B. in den USA, in Italien usw., darf nur stabilisiertes Vinylchlorid versandt werden. Die Bundesrepublik Deutschland hat von dieser an sich unbegründeten Sicherheitsmaßnahme abgesehen. Als Stabilisator eignen sich besonders gut Phenol und seine Derivate. Kleine Mengen, z. B. unter 10 ppm, stören angeblich auch bei der Polymerisation nicht, größere Mengen dagegen müssen vor der Polymerisation durch Auswaschen mit Alkali oder durch Destillation abgetrennt werden.

Für Lagerung und Transport haben sich eiserne Behälter bestens bewährt. Näheres über Stabilisierung, Lagerung usw. des Vinylchlorids s. *Vinyl Chloride Monomer* (s. Lit. unten).

Verwendung

Die Verwendung von Vinylchlorid ist im wesentlichen auf die Polymerisation (s. 14. Bd., S. 201/16) sowie auf wenige andere chemische Umsetzungen beschränkt. 1927 wurde Vinylchlorid als Kältemittel vorgeschlagen und zu diesem Zweck in Stahlflaschen in den Handel gebracht (*Carbide & Carbon Chem. Corp., AP. 1765211*, 1927). In jüngster Zeit wurde Vinylchlorid auch als Treibgas für Aerosole empfohlen (*H. Kübler, Parfümerie u. Kosmet.* 39, 684/88 [1958]).

Wirtschaftliches. Die Weltproduktion wird für 1964 auf rund 2,75 Mill. t geschätzt; davon entfallen 2,4 Mill. t auf die westliche Welt. Die Haupthersteller waren die USA mit etwa 740 000 t, Japan mit etwa 500 000 t, Italien mit etwa 350 000 t, die Bundesrepublik Deutschland mit etwa 250 000 t, Frankreich mit etwa 210 000 t und Großbritannien mit etwa 200 000 t.

Die durchschnittliche jährliche Zuwachsrate lag in den Jahren 1955–1964 bei 19%. Die Produktionsstätten werden z. Z. stark vergrößert und vermehrt.

Literatur

Beilstein I, 186, I, 77, I, 157, I, 640/44 – KIRK-OTMER, 2. Aufl., Bd. 5, S. 171/78 – *Petroleum Refiner* 32, 134/35 [1953] – F. KAINER: *Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate*, Springer 1951 – *Vinyl Chloride Monomer*, Monographie der Dow Chem. Comp., Midland/Michigan 1954 – K. NARRET, G. SCHÖN: *Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*, 2. Aufl., Dtsch. Eichvlg., Berlin 1953 – R. A. McDONALD, S. A. SCHRAEDER, D. R. STULL, *Vapor Pressures and Freezing Points of 30 Organics*, *J. chem. Engng. Data* 4, 311/13 [1959] – S. C. BANERJEE, L. K. DORAISWAMY, *Thermodynamic Properties of Vinyl Chloride*, *Brit. chem. Engng.* 3, 316/19 [1958] – L. K. DORAISWAMY, P. H. BRAHME, M. U. PAI, S. CHIDAMBARAH, *Thermal Dehydrochlorination of Ethylene Dichloride*, *Brit. chem. Engng.* 5, 618/23 [1960].

H. Ostermayer

QMI Information Store FREE LUS IL C Ord IL 23 IL 6 S 5 23 IE Slot 004124J

Order Date & Time 17-NOV-94 @ 13:49 Needs By: To Location: CUA Staffer: 2



Call Number:

Journal/Book Title: MED KLIN (MUNICH)

Volume: 67 Issue: ISSN/ISBN:

DATE: 1972

PAGES: 447

Article Title: IDIOPATHISCHE PORTALE HYPERTENSION

Author: OTTO, ; KRAUSE, PH; JESTER, HG; ETAL

Page Count	52
Reason Not Filled	

102

Client Order Num.: 5393

Client Sequence 1: 5393

Client Sequence 2: BAN

FREE LUS IL C Ord IL 23 IL 6 S 5 23 IE Slot 004124J

BFG36466

249300087