

Synthese von Polyvinylalkohol. IV

## Die Hydrolyse des Methylacetat-Methanol-Azeotrops in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen in dampfförmiger Phase

Von L. ALEXANDRU, F. BUTACIU und I. BALINT

Mit 6 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Bei der Polyvinylalkohol-Synthese wird als Nebenprodukt, und zwar in beträchtlichen Mengen, Methylacetat als ein Azeotropgemisch mit Methanol erhalten.

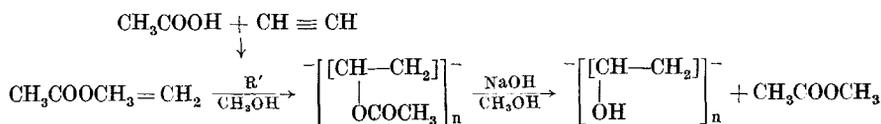
Die vorliegende Arbeit umfaßt die Untersuchung der Hydrolyse des Methylacetat-Methanol-Azeotrops in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen als Katalysatoren, zwecks Rückführung der erhaltenen Essigsäure und des Methanols in den Fabrikationskreis des Polyvinylalkohols.

Die mit mehreren strukturverschiedenen Kationenaustauscherharzen ausgeführten Versuche führten zu dem Ergebnis, daß die Polystyrol-Sulfonsäure-Harze eine höhere katalytische Wirksamkeit bei dieser Reaktion aufweisen.

Der Einfluß einer bedeutenden Anzahl von Parametern auf den Reaktionsgang wird untersucht.

Es werden Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus angestellt, welcher gemäß der Meinung der Verfasser an der Oberfläche des Katalysators, unter Mitwirkung von Diffusionserscheinungen der Reaktionspartner stattfindet.

Bei der technischen Darstellung des für verschiedene Anwendungszwecke, einschließlich der Kunstfasergewinnung, bestimmten Polyvinylalkohols, wird als Nebenprodukt Methylacetat gewonnen, gemäß folgender Reaktionen.



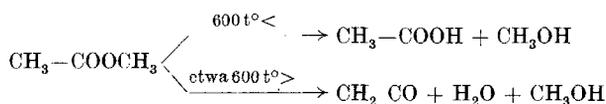
Nach der durch Filtrieren erfolgten Trennung der festen Phase wird der flüssige Anteil in einer Destillationskolonne in zwei Fraktionen getrennt:

- das bei 54 °C erhaltene Azeotrop mit 81% Methylacetat und
- Methanol.

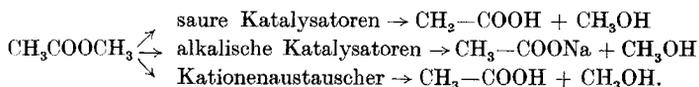
In Anbetracht dessen, daß aus einer Tonne Polyvinylacetat 0,89 t Methylacetat gewonnen wird und daß das Methylacetat als solches nur geringe Anwendungen findet, versuchten wir dieses Azeotrop in Essigsäure und Methanol zu zerlegen, die in den Fabrikationskreis des Polyvinylacetats zurückgeführt werden sollten.

Die Methoden der Essigsäuregewinnung aus Methylacetat werden weiter unten beschrieben. Letzteres kann bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator<sup>1)</sup> oder bei hoher Temperatur, zwischen 500–700 °C, gespalten werden. Im letzteren Falle wird aus Essigsäure durch Wasserentzug Keten erhalten<sup>2)</sup>.

Aus technisch-wirtschaftlichen Gründen wählten wir den ersten Weg.



Die eigentliche Methylacetat-Hydrolyse wird gemäß Literaturangaben nach folgenden Verfahren ausgeführt:



Wie sich aus dem vorstehenden Schema ergibt, verdienen das erste<sup>3)</sup> und das dritte<sup>4)</sup> Verfahren in Betracht gezogen zu werden, da nach dem zweiten Verfahren<sup>5)</sup> eine große Menge Natriumacetat entsteht, welches den Katalysator im Molverhältnis zum Methylacetat verbraucht.

Von den zwei zur Diskussion stehenden Verfahren ist das zweite ganz entschieden vorzuziehen.

Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen in der Tatsache, daß die Reaktion bei hohen Temperaturen, wobei das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben ist, heterogen-katalytisch geleitet werden kann, sowie in der Einfachheit der Arbeitsweise und in der mäßigen Korrosion der Apparatur, somit in der Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten.

Die ersten Beobachtungen in bezug auf die Anwendbarkeit der Kationenaustauscherharze als Katalysatoren für Hydrolysen stammen aus dem Jahre 1949<sup>6)</sup>. Veröffentlichungen über theoretische Betracht-

1) Pat. Brit. 687902 (1953).

2) K.K. GEORGIEF, Can. J. Chem. **30**, 4, 442 (1952).

3) S. TAUSIG u. F. PETREANU, C. A. (1957) 51. 16063.

4) S. SAKADA, Pat. Japan 2717 (1953).

5) S. NAKAS, Pat. Japan 1273 (1954).

6) K. HASKELL and LOUIS P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1284 (1949).

tungen in bezug auf das Verhalten der Kationenaustauscherharze als Katalysatoren erschienen erst im Jahre 1954<sup>7)</sup>).

Dennoch bezog sich keine von diesen Arbeiten auf die praktische Seite des Problems, auch nicht auf die Methylacetat-Hydrolyse in Gegenwart von Methanol, so wie es als Azeotrop bei der Polyvinylsynthese entsteht.

Im vorgehenden Berichte<sup>8)</sup> teilten wir die Ergebnisse unserer Voruntersuchungen über eine reiche Auswahl von Kationenaustauscherharzen mit; die wirksamsten waren die Polystyrolsulfonate wie auch die Phenolformaldehydsulfonate, welche eine hohe Säurezahl besaßen.

Es wurde festgestellt, daß das molare Verhältnis der Reaktionspartner sowie höhere Temperatur die Umsetzung positiv beeinflussen.

Die positive Einwirkung der Temperatur auf das untersuchte Gleichgewicht führte uns zu dem Schluß, daß es angebracht ist, die Versuche in Dampfphase bei hoher Temperatur auszuführen.

Zwar werden in der Literatur Versuche über die Methylacetat-hydrolyse in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen in Dampfphase erwähnt<sup>9)</sup>, jedoch ohne die theoretischen und praktischen Schlüsse in bezug auf die Fabrikationstechnologie klarzulegen. Auch werden keine Angaben über Azeotrope gemacht.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden in einem Röhrenreaktor (s. Abb. 1) ausgeführt.

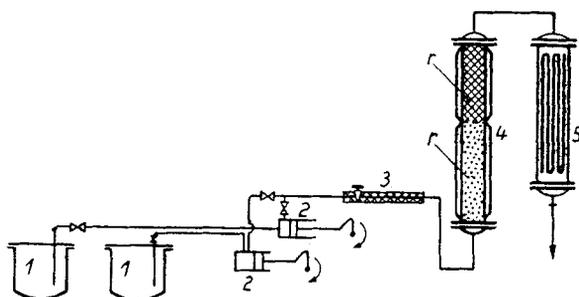


Abb. 1. 1. Behälter für die Reaktionsmaterialien; 2. Meßvorrichtung; 3. Vorwärmer; 4. Katalytischer Reaktor; 5. Kondensator

Aus dem bei 130 °C durchgeführten Versuch ergab sich, daß polystyrolsulfonsaures Harz auf Grund seiner Temperaturbeständigkeit bis 150 °C für die Katalyse das geeignetste ist. Im Falle der phenol-

<sup>7)</sup> A. SIDNEY BERNHARD and LOUIS P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5834 (1953).

<sup>8)</sup> L. ALEXANDRU, F. BUTACIU u. I. BALINT, Revista de Chimie (1961).

<sup>9)</sup> M. MATSUMATO u. K. NAITO, Pat. Japan 4870 (1952).

formaldehydsulfonsauren Harze treten bei dieser Temperatur Abbaureaktionen infolge der hydrolytischen Spaltung der Sulfongruppen auf. Die Untersuchungen, welche wir nachstehend angeben, wurden mit polystyrolsulfonsauren Katalysatoren ausgeführt.

Bei Verwendung einer katalytischen Schicht vom Verhältnis  $H/D = 25$  wurden folgende Probleme untersucht:

a) Der Temperatureinfluß auf das im Diagramm 1 dargestellte Reaktionssystem.

Die optimale Temperatur liegt zwischen  $130-140^\circ$ , der Umsatz steigt bei 7 Sekunden Kontaktzeit von 38% bei  $110^\circ$  auf 70%.

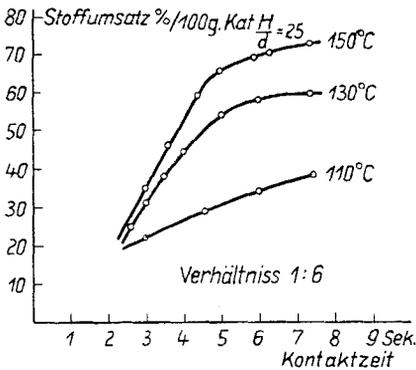


Abb. 2. Variation des Umsatzes mit der Temperatur

b) Die im Diagramm 2 veranschaulichte Variation des Umsatzes bei Änderung des molaren Verhältnisses.

Es läßt sich derselbe Schluß ziehen wie bei der in flüssiger Phase ausgeführten Reaktion: ein größeres Molverhältnis beeinflusst die Umsetzung positiv. Aus der Kurvenform ergibt sich, daß der Katalysator bei großen und kleinen Molverhältnissen sich verschieden im chemischen System verhält.

c) Die Variation des Umsatzes im Hinblick auf die Kontaktzeit der Reaktionspartner mit dem Katalysator, welche im Diagramm 3 veranschaulicht ist, ergibt — wie erwartet — daß eine längere Kontaktzeit der Reaktionsteilnehmer mit dem Katalysator sich günstig auswirkt. Bei einer Kontaktzeit von 5–8 Sekunden und dem Molverhältnis der Reaktionspartner von 1:6 betrug der Umsatz 65–75%.

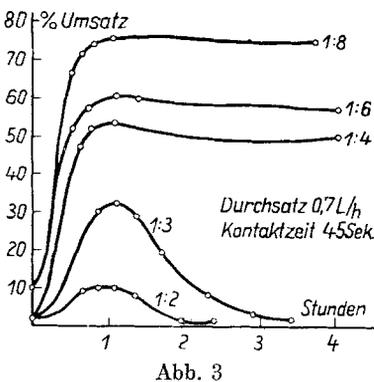


Abb. 3

Auf Grund dieser Feststellungen wurden die technischen Bedingungen bestimmt, welche die Hydrolyse von Methylacetat aus der azeotropen Mischung mit Methanol in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen bestimmter Zusammensetzung bei einem Umsatz von 60–70% und einer Ausbeute von 85–90% an im Fabrikationsgang umlaufender Essigsäure beeinflussen.

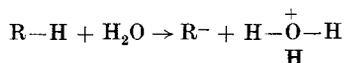
Auf diese Weise wird der Verbrauch an Essigsäure für die Polyvinylalkoholherstellung auf ein Minimum heruntergedrückt.

### Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus

Das Studium der vorhergehenden Ergebnisse, sowie die Nebenerscheinungen denen wir im Laufe der Versuche begegneten, erlauben einige Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zu ziehen.

Für die Hydrolyse in Gegenwart von Ionenaustauschharzen werden zwei Reaktions-Mechanismen vorgeschlagen<sup>10)</sup>:

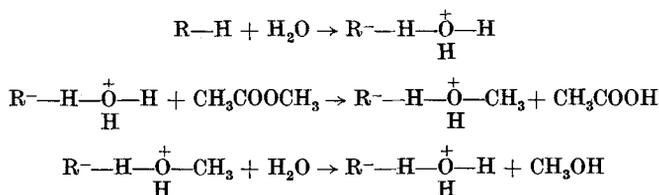
a) Der erste, ähnlich dem der klassischen Säuretheorie in flüssigem Medium, beruht auf der Annahme, daß das Harz eine makromolekulare Säure darstellt, welche sich nach folgendem Schema spaltet:



Das Hydronium-Ion verhält sich ähnlich dem aus Mineralsäuren abgespaltenen.

Es wird dabei angenommen, daß die Katalyse homogen in homogenem Medium verläuft, und daß die Katalysatoroberfläche ohne jede augenscheinliche Wirkung bleibt.

b) Bei dem zweiten Mechanismus wird angenommen, daß eine Trennung des Hydronium-Ions von dem makromolekularen Anion nicht stattfindet und daß die Reaktion auf der stark mit den Molekülen der reagierenden Stoffen durchtränkten Katalysatoroberfläche stattfindet. Es gibt folgendes Schema:



Die letzte Annahme ist unserer Meinung nach wahrscheinlicher, da damit auch die feste Katalysatorwand mitberücksichtigt wird, somit auch die Diffusionserscheinung.

Für die letzte Annahme sprechen auch folgende Tatsachen:

1. Die Wirkung des Katalysators und die Umsatzwerte hängen vom Grade der Dimensionierung des Harzes ab.

<sup>10)</sup> I. V. NICOLAESCU, A. SUCEVEANU u. E. ANGELESCU, Studii și cercetări de chimie 4 (1959).

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird durch die Erhöhung des Grades der Dimensionierung der Harze die Moleküldiffusion der reagierenden Stoffe an die Katalysatoroberfläche beeinträchtigt und deren Wirksamkeit vermindert.

Tabelle 1

Änderung der spezifischen Geschwindigkeit und Wirkungsahl  $q = \frac{k_r}{k_{HCl}}$  des Katalysators, bei der Hydrolyse von Methyl ester in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen bei verschiedenem Gehalt an Dreidimensionierungsmitteln

% Dreidimensionierungsmittel	$k \cdot 10^{+5}$	q
4%	13	1
20%	9,08	0,89

Tabelle 2

Änderung der spez. Geschwindigkeit und Wirksamkeit q des Katalysators bei der Hydrolyse verschiedener Ester in Gegenwart von Kationenaustauscherharzen mit 4% Dreidimensionierungsmittel

	$k \cdot 10^{+5}$	q
Methylacetat	13	1
Äthylacetat	8,87	0,80
Methylsalicylat	0,5	0,02

Tabelle 3

Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Durchmischung des Reaktionsmediums

Umdrehungen/min.	Vol. NaOH/g Katalysator*)
0,2	9,50
1	14,72
4	16,08
120	17,02

\*) NaOH-Verbrauch beim Titrieren der hydrolytisch gewonnenen Essigsäure.

2. Die Höhe des Umsatzes hängt vom Molekülvolumen der reagierenden Stoffe ab. Je größer das Volumen der reagierenden Stoffe ist, desto schwieriger wird der Durchgang durch die freien Zwischenräume des Katalysators, welcher einem Ionen-Sieb ähnlich ist. Dies wirkt sich in der Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit aus (Tab. 2).

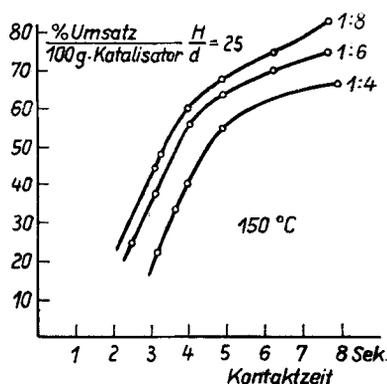


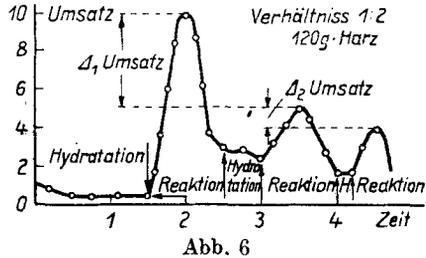
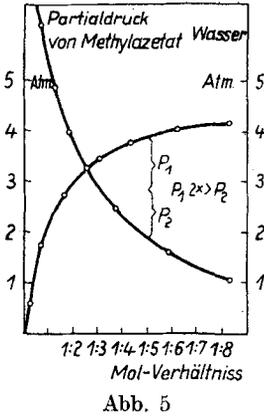
Abb. 4. Abhängigkeit des %-Umsatzes von der Zeit

3. Die Höhe des Umsatzes hängt von der Grenzfläche Flüssigkeit-Katalysator ab (siehe Tab. 3).

4. Diagramm 4 stellt die Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes vom Partialdruck der Reaktionspartner dar. Daraus folgt, daß die Reaktion nur in dem Fall stattfinden kann, in dem der Partialdruck der Wassermoleküle zum mindesten gleich dem des Methylacetats

ist, damit deren Kontakt auf der Katalysatoroberfläche sichergestellt wird.

Das Harz zeigt bei kleinen Molverhältnissen die Erscheinung der Harzentwässerung, eine reversible Reaktion wie aus dem Diagramm 5 hervorgeht. Die Änderung der Umsatzspitzenwerte zwischen zwei Katalysator-Hydratationen ist auf die Desaktivierung durch Ionenaustausch zurückzuführen.



5. Ein weiterer Beweis für eine an der Oberfläche des Katalysators stattfindende Reaktion ist die Harzvergiftungserscheinung. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion praktisch aufhört, wenn nur etwa 30% der H-Ionen durch Ionen von größerem Volumen, beispielsweise  $Fe^{3+}$ , ersetzt werden.

Die vorstehenden Ausführungen erlauben den im zweiten Schema beschriebenen Mechanismus als wahrscheinlich zu betrachten.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, diese Reaktion auch weiter experimentell zu untersuchen und ihre Kinetik klarzulegen.

*Bukarest, Institut für Chemieforschung (ICECHIM).*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1961.