

Abschlussbericht zum Förderprogramm
"Betriebliche Umwelttechnik"
des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz und Verkehr Baden-
Württemberg



**Verbesserung der Abwassersituation bei der Herstellung von
Caprolactamdisulfid**

Anke Lübbert, Joachim Hegmann
Rhein Chemie Rheinau GmbH

Förderkennzeichen: BUT 040
Laufzeit: 22.11.2007 - 15.12.2008

Das Projekt wurde mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg im Rahmen
des Programms "Betriebliche Umwelttechnik" gefördert.

Januar 2009



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Beschreibung des beantragten Vorhabens BUT 040	2
2. Verfahrensbeschreibung zur Herstellung von Caprolactamdisulfid	3
3. Ergebnisse des Projektes	4
3.1 Teilprojekt 1: Auftrennung des anfallenden Prozessabwassers mittels Membran-Technologie	4
3.2 Teilprojekt 2 (Kurzfassung): Einsatz von Benzylpyridin als HCl-Fänger anstelle des Caprolactams	5
3.3. Teilprojekt 3: Einsatz von Ionic Liquids	7
3.4 Teilprojekt 4 (Kurzfassung): Herstellung von Triaminocapronsäuretriazin aus caprolactamhaltigen CLDS-Abfällen	12
4. Zusammenfassung und Ausblick	13
5. Detailbericht zum Teilprojekt 2	14
6. Detailbericht zum Teilprojekt 4	30

Legende / Verwendete Abkürzungen:

CLDS: Caprolactamdisulfid (= CLDS, eingetragener Handelsname der Rheinchemie)

Rh-S: CLDS (=Caprolactamdisulfid)

CEL: Chemisches Entwicklungslabor

CEL Nr....: Fortlaufende Nummer von Versuchsansätzen

S₂Cl₂: Dischwefeldichlorid

NaCl: Natriumchlorid / Kochsalz

TACT: Triaminocapronsäuretriazin

eq: Molequivalent

LOA: Lubricant Oil Additives

Thema des beantragten Vorhabens BUT Nr. 040:

Verbesserung der Abwassersituation bei der Herstellung von Caprolactamdisulfid

1. Einleitung und Beschreibung des beantragten Vorhabens

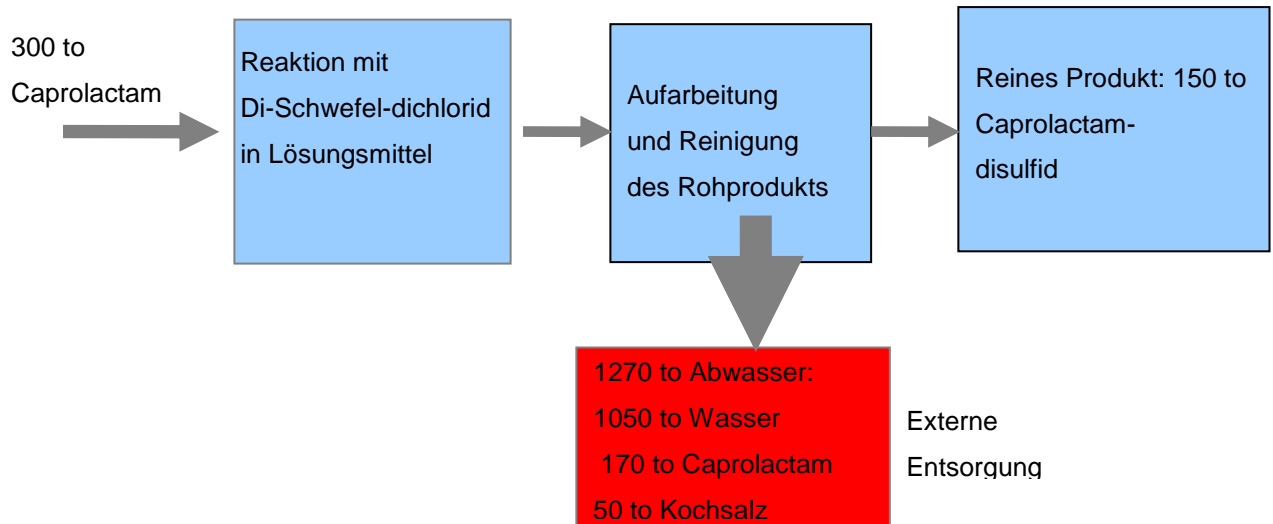
Caprolactamdisulfid ist ein wichtiger Schwefelspender für die kautschukverarbeitende Industrie und wird zur nitrosaminfreien Vernetzung benötigt. Es wird seit mehr als 20 Jahren bei der Rheinchemie hergestellt. Das Verfahren wurde im Laufe der Jahre schrittweise optimiert. Dennoch hat das bestehende Verfahren einige gravierende Nachteile: Je einer (1) to Fertigprodukt (= Caprolactamdisulfid) fallen ca. 7 to wässrige Abfälle an, die über eine externe Verbrennung energie- und somit auch CO₂-intensiv entsorgt werden müssen. Diese Abfälle bestehen aus einem Stoffgemisch mit Massenanteilen von ca. 5% Toluol, 20% Caprolactam, 70% Wasser und 5 % NaCl. Die Ausbeute des jetzigen Verfahrens beträgt lediglich 45% bezogen auf den Einsatzstoff Caprolactam.

In der durchzuführenden Verfahrensverbesserung sollen Toluol und Caprolactam aus den Abwässern entfernt und möglichst wieder in den Produktionsprozess eingeschleust werden. Die restlichen Abwässer sollen in einer Qualität anfallen, die über das städtische Kanalsystem entsorgt werden können.

Das derzeit existierende Verfahren wird im folgenden Blockschaubild schematisch dargestellt:

Abbildung 1 (folgende Seite):

Nachteile des Verfahrens: Die Ausbeute bezogen beträgt nur ca. 45%. Es entstehen ca. 7 to Abwasser bei einer to Produkt



2. Verfahrensbeschreibung zur Herstellung von Caprolactamdisulfid

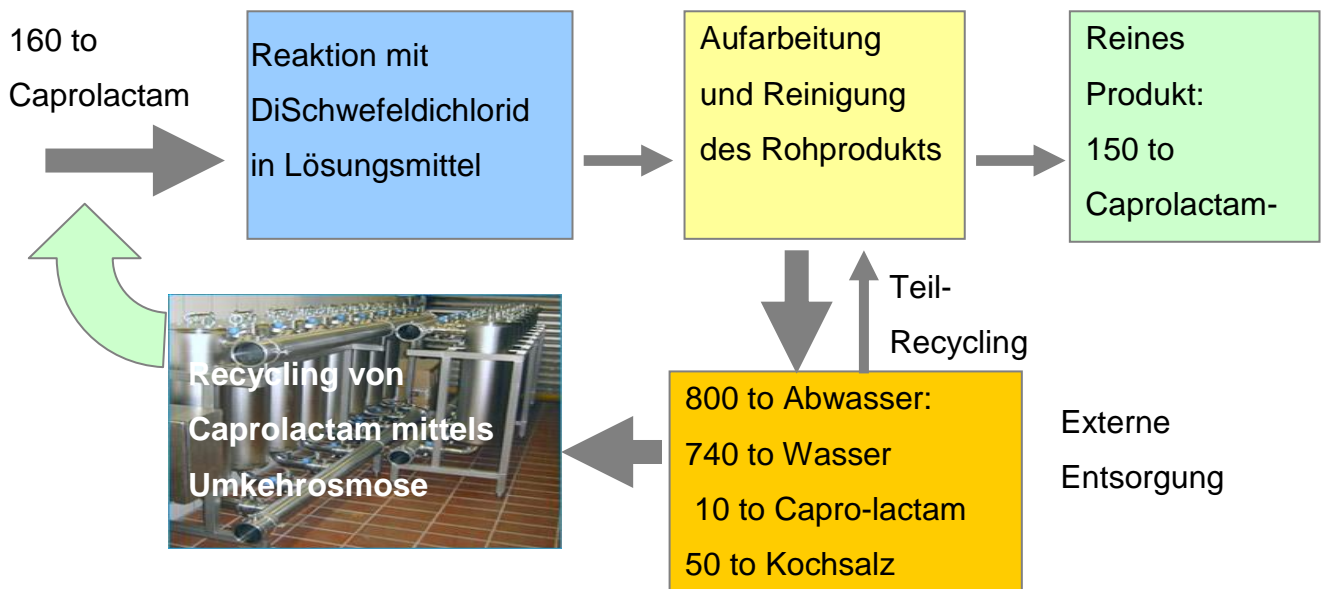
Die obige Abbildung 1 beschreibt in einem Blockschema unseren gegenwärtigen Produktionsprozess. Im ersten Schritt werden Caprolactam mit S_2Cl_2 in Toluol zu Caprolactamdisulfid umgesetzt. Dabei entsteht als Nebenprodukt Caprolactamhydrochlorid aus Caprolactam und bei der Hauptreaktion entstehendem HCl. Im 2. Schritt wird die entstandene Suspension neutralisiert, das Caprolactamdisulfid im mehreren Verfahrensschritten isoliert und nachfolgend getrocknet. Das zurückbleibende Filtrat, bestehend aus Caprolactam, Kochsalz, Toluol und Wasser wird extern entsorgt.

3. Ergebnisse des Projektes

3.1 Teilprojekt 1:

Auftrennung des anfallenden Prozessabwassers mittels Membrantechnologie

Abbildung 2: Schematische Darstellung des Caprolactam-Recyclings mittels Membran-Technologie



Ein vor einigen Jahren bei Rheinchemie ausgearbeitetes Extraktionsverfahren, bei welchem Lösungsmittel und Caprolactam zurück gewonnen werden konnten, erwies sich als technisch machbar aber als nicht wirtschaftlich. Als technische Alternative zur Rückgewinnung von Caprolactam aus den wässrigen Abfällen wurde die Membranfiltration, genauer gesagt eine Umkehrosmose in Betracht gezogen. Dabei sollte

bei gleichem Reaktionsverlauf wie im aktuellen Verfahren das anfallende Filtrat in ein Lösungsmittel-haltiges, ein Caprolactam-haltiges und in ein Natriumchlorid-haltiges Abwasser aufgetrennt werden (siehe oben Abb. 2). Caprolactam sollte ebenso wie das Lösungsmittel möglichst vollständig in den Produktionsprozess zurückgeführt werden können. Leider musste dieser Lösungsweg bereits nach ausführlicher Literaturrecherche und nach Gesprächen mit Herstellern von Membranen verworfen werden. Dafür gibt es zwei wesentliche Gründe: Der erste Grund ist, dass die Umkehrosmose generell sehr energieintensiv ist. Eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit ergab, dass diese Lösung in Bezug auf eine Kosteneinsparung keine sinnvolle Lösung darstellt. Der letztlich entscheidende Grund aber, die Lösung Membran-Technologie nicht weiter zu verfolgen, war, dass mit der derzeit vorhandenen Technologie eine Abtrennung von Caprolactam aus dem wässrigen Abfall physikalisch und technisch nicht möglich ist. Dieser Lösungsansatz wurde daher nicht weiter verfolgt.

3.2 Teilprojekt 2 (Kurzfassung):

Einsatz von Benzylpyridin als HCl-Fänger anstelle von Caprolactam

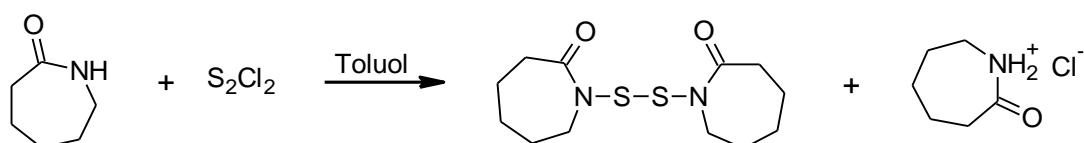
(Ein ausführlicher Detailbericht dieses Teilprojektes 2 findet sich auf den Seiten 14-33)

Bei der Herstellung von Caprolactamdisulfid aus Caprolactam und Dischwefeldichlorid entsteht zwangsläufig HCl (Chlorwasserstoff) als (unerwünschtes) Nebenprodukt. Das HCl reagiert mit Caprolactam zu Caprolactamhydrochlorid und „blockiert damit einen Teil des Edukts, welches somit nicht weiter zu dem gewünschten Caprolactamdisulfid umgesetzt werden kann. Würde es aber gelingen das entstehende Caprolactamhydrochlorid während der Reaktion mit einer geeigneten Base immer zurück zu gewinnen, wobei freies Caprolactam und das Hydrochlorid der Base entsteht, könnte der Einsatzstoff Caprolactam nahezu vollständig zu dem gewünschten Endprodukt umgesetzt werden. Als einfachste und kostengünstige Basen können Natriumhydroxid und andere anorganische Basen in Erwägung gezogen werden. Diese Wege wurden bereits in früheren Jahren untersucht und mussten verworfen werden. Der Grund dafür

ist, dass anorganische Basen gleichzeitig als starke Nucleophile wirken und selbst mit Dischwefeldichlorid reagieren und auch das entstehende Caprolactamdisulfid zersetzen. Auch viele organische Basen wurden bereits untersucht und erwiesen sich aus den obigen Gründen als nicht einsetzbar. Daher wurde nach Basen gesucht, die zum einen mit Caprolactamhydrochlorid zu Caprolactam und zum Basenhydrochlorid reagieren, aber nur schwach nucleophil sind und keine unerwünschte Reaktion mit Dischwefeldichlorid und Caprolactamdisulfid eingehen. Aufgrund von früheren erfolgversprechenden Versuchen schienen Derivate von Benzylpyridin geeignet zu sein.

Daher wurde im Teilprojekt 2 das kommerziell verfügbare und aus chemischer Sicht potentiell geeignete 2-Benzyl-pyridin für die weiteren Versuche ausgewählt.

CLDS (= Caprolactamdisulfid) ist ein wichtiger Schwefelspender für die kautschukverarbeitende Industrie und wird zur nitrosaminfreien Vernetzung eingesetzt. Das Verfahren zur Herstellung ist seit etwa 20 Jahren bekannt und basiert auf der Umsetzung von Caprolactam mit Dischwefeldichlorid. Bei der Reaktion wird Chlorwasserstoff frei, welches durch eine Base abgefangen werden muss. Im bestehenden Verfahren ist diese Base Caprolactam, so dass die Ausbeute bezogen auf Caprolactam maximal 50 % betragen kann.



Schema 1 Reaktionsschema Caprolactamdisulfid.

Unter anderem durch den großen Überschuss (100 %) Caprolactam fallen bei der Aufarbeitung und Isolierung des Produktes große Mengen belastetes Abwasser an, die neben Wasser Caprolactam, Natriumchlorid und Toluol enthalten. Auf Grund der Kontamination mit Caprolactam und Toluol muss dieses Abwasser extern verbrannt

werden, wodurch zusätzliche Kosten und Umweltbelastungen durch den Transport zur Verbrennungsanlage entstehen.

Ziel dieses Projektes ist es daher das aktuelle Verfahren zur Herstellung von Caprolactamdisulfid durch Verwendung eines geeigneten Säurefängers sowohl in Hinblick der eingesetzten Ressourcen als auch in der Abwassersituation zu optimieren. In erster Linie soll die Ressourcenschonung durch Einsatz eines Säurefängers erreicht werden, welcher nahezu quantitativ zurück gewonnen und wieder eingesetzt werden kann. Auf diese Weise müsste nicht die Hälfte des eingesetzten Caprolactams am Ende verbrannt werden.

Durch die Rückgewinnung des Säurefängers würde sich nicht nur die Ressourceneffizienz verbessern, da kein Rohstoff mehr vernichtet werden würde, sondern auch die Umweltbelastungen würden verringert, da das Abwasser nicht mehr oder nur wenig mit dem Gefahrstoff Caprolactam belastet wäre. Ein weniger kontaminiertes Abwasser hätte auch eine kostengünstigere Entsorgung zur Folge, welche zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Produktes beitragen würde.

Die ausführlichen Ergebnisse zum Einsatz von Benzylpyridin als Säurefänger sind im Teilbericht 2 zusammengefasst.

3.3. Teilprojekt 3: Einsatz von Ionic Liquids als Säurefänger anstelle von Caprolactam

Grundlage dazu bildet eine noch zu suchende ionische Flüssigkeit (IL), die im optimalen Fall das Lösungsmittel Toluol vollständig ersetzen würde und / oder zumindest als Säurefänger dient. Dies hat den Vorteil, dass keine wässrige Aufarbeitung notwendig ist und deshalb keine Abwässer anfallen können.

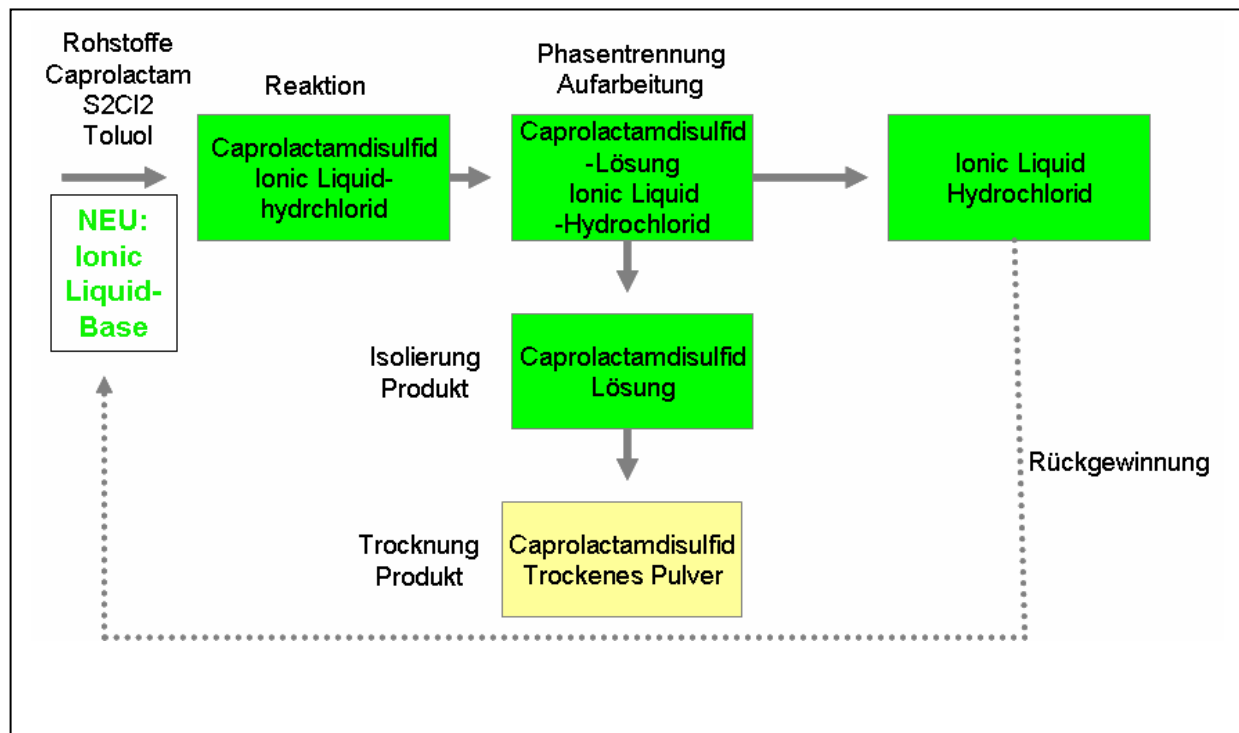


Abb.2 Blockschema Herstellung Caprolactamdisulfid
(gelb und grau: altes Verfahren; grün: neuer Syntheseweg)

Die Ionische Flüssigkeit kann wieder abgetrennt und erneut in den Prozess eingeschleust werden. Notwendige organische Lösungsmittel lassen sich einfach durch Phasentrennung entfernen und wieder einschleusen. Da ionische Flüssigkeiten bis zum Siedepunkt keinen Dampfdruck besitzen, haben sie ein geringes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt und können einfacher gehandhabt werden als übliche organische Lösungsmittel. Das größte Problem ist hier, das Auffinden einer geeigneten ionischen Flüssigkeit, falls diese bereits in technischen Mengen auf dem Markt vorhanden sein sollte.

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die über einen weiten Temperaturbereich (< 100 °C) flüssig vorliegen. Durch den Einsatz solcher ionischen Flüssigkeiten kann unter anderem ein in der Produktion oftmals auftretendes Problem gelöst werden: Im Verlauf einer Synthese entstehen Säuren, welche üblicherweise durch den Zusatz von Aminen

abgefangen werden und als Feststoffe im weiteren Verfahren problematisch sind. Wird anstelle des Amins eine ionische Flüssigkeit wie 1-Methylimidazol eingesetzt, so entsteht zwar ebenfalls ein Salz, welches aber in flüssiger Form vorliegt und somit leicht abgetrennt werden kann. Ein weiterer Vorteil der ionischen Flüssigkeiten besteht darin, dass das Salz nach der Abtrennung einfach aufbereitet und wieder eingesetzt werden kann. Im Produktionsprozess von Caprolactamdisulfid (CLDS) dient derzeit Caprolactam als Edukt und als Säurefänger. Durch den Einsatz von z. B. 1-Methylimidazol sollte sich die Einsatzmenge von Caprolactam halbieren lassen. Ferner sollte sich auf diese Weise die Aufarbeitung der Reaktionsmischung vereinfachen, da unter Umständen auf die Extraktion mit Wasser verzichtet werden kann. Sollte dieser Fall nicht eintreten, ist eine leichtere Handhabung zu erwarten, da anstelle von einer wässrigen Natriumhydroxid / Natriumbicarbonat-Lösung reines Wasser zum Waschen verwendet werden kann. Dies ist möglich, da die Bildung freier Salzsäure verhindert wird, wodurch weder ein Absinken des pH-Wertes noch die Bildung von Gasen, welche sich negativ auf die Phasentrennung auswirkt, zu befürchten ist.

Zum Einsatz kommen, können einerseits Stoffe, die durch Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs ein Salz bilden, welches bei Reaktions- bzw. Aufarbeitungstemperatur flüssig vorliegen wie beispielsweise N-Methylimidazol. Auf der anderen Seite können auch Stoffe verwendet werden, welche bereits als ionische Flüssigkeit eingesetzt werden und den freiwerdenden Chlorwasserstoff absorbieren. Ein Vertreter dieser Substanzklasse wäre das 1-Ethyl-3-Methylpyridinium Ethylsulfate. Beide Alternativen wurden in ersten Versuchen eingesetzt.

Einsatz von N-Methylimidazol als Ionic Liquid

In einem ersten Versuch erfolgte die Durchführung analog der Produktions-Herstellvorschrift (CEL 0604-0034). Bei der Zugabe des Chlorschwefels war zunächst nur eine geringe Wärmetönung zu beobachten, welche schlagartig in eine stark exotherme Reaktion umschlug.

Aus diesem Grund wurde die Reaktion wiederholt und die Chlorschwefelzugabe bei leicht erhöhter Temperatur durchgeführt um eine Akkumulation im Reaktionsgefäß zu verhindern. Nach beendeter Reaktion bei 60 °C wurde die Mischung auf 80 °C erhöht um eine Phasentrennung Ionische Flüssigkeit/ organische Produktphase herbeizuführen. Dabei trat eine deutliche Verfärbung der Reaktionsmischung auf, aus der kein kristallines Produkt isoliert werden konnte. Um den Effekt von Rest-Wasser auszuschließen wurde der Versuch mit einer Lösemittel-Caprolactam-Imidazol-Mischung (Wasser-Gehalt: ~ 0,013 %) wiederholt. Die Durchführung verlief konstanter, wobei auch hier nach Zugabe von etwa 90 % des Chlorschwefels ein starker Temperaturanstieg zu beobachten war. Auch eine portionsweise Zugabe des Chlorschwefels mit jeweils folgender Nachreaktionszeit führte zu keinem analytisch verwertbaren Produkt (CEL 0606-0061).

Um die Annahme zu bestätigen, dass das N-Methylimidazol ebenfalls mit dem Chlorschwefel reagiert und somit immer Produktgemische entstanden sind, wurde einer Mischung aus Methylimidazol und Toluol Chlorschwefel zugesetzt. Hierbei war eine deutliche Exothermie zu beobachten. Es tritt eine Substitution des Wasserstoffatoms im Ring (Position 3 bzw. 4) gegen Schwefel unter Abspaltung von Chlorwasserstoff auf.

Fazit:

Der Einsatz auf N-Methylimidazol basierenden Ionischen Flüssigkeiten wird ausgeschlossen, da dieses durch Substitution mit Chlorschwefel reagiert.

Einsatz von 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfat als Ionic Liquid

In diesen Versuchen soll geklärt werden, ob 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfat schneller Chlorwasserstoff bindet als dieses mit Caprolactam das Hydrochlorid ausbildet. In Vorversuchen (CEL 0609-0118) wurde untersucht, wie sich die Ionische Flüssigkeit in Kombination mit den einzelnen Substanzen verhält. Die Zugabe von Chlorwasserstoff zu der Ionischen Flüssigkeit verläuft unter Beibehaltung einer Lösung exotherm,

wohingegen die Zugabe von Chlorschwefel zu keiner Wärmetönung führt. Das Produkt CLDS ist unlöslich in der Ionischen Flüssigkeit, wobei sich bei Zugabe von Toluol zwei klare Phasen bilden.

Nachfolgend wurde in zwei Versuchen (CEL 0609-0121 und 0126) die Herstellung von CLDS probiert. Die Reaktionsführung wies keine Besonderheiten auf, allerdings konnte auch kein Produkt isoliert werden.

Fazit

Die Herstellung von CLDS mit 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfat verlief nicht erfolgreich.

Zusammenfassung

Da die ersten Versuche gezeigt haben, dass der Ersatz von Caprolactam als Säurefänger durch eine Ionische Flüssigkeit nicht so einfach ist, hat die Rhein Chemie mit der Solvent Innovation eine Geheimhaltungsvereinbarung getroffen, um von den Experten auf diesem Gebiet eine Einschätzung der Machbarkeit zu erhalten. Solvent Innovation hat uns nach theoretischer Prüfung der Machbarkeit mitgeteilt, dass es zwar sicherlich eine Ionische Flüssigkeit gibt, die den Anforderungen stärker basisch und weniger nukleophil als Caprolactam entspricht, die aber aus wirtschaftlicher Betrachtung heraus nicht sinnvoll ist.

Eine Verfahrensänderung zur Herstellung von CLDS mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten wird zurzeit nicht weiterverfolgt. Die für den Produktionsmaßstab kommerziell verfügbaren Ionischen Flüssigkeiten, welche nicht als Investition sondern als Verbrauchsmaterial anzusehen sind, basieren auf einem Imidazol-Kation. Unsere Versuche haben jedoch gezeigt, dass Imidazol mit Chlorschwefel reagiert, so dass Nebenprodukte und/ geringere Ausbeuten die Folge sind.

3.4 Teilprojekt 4 (Kurzfassung):

Herstellung von Triaminocapronsäuretriazin aus caprolactamhaltigen CLDS- Abfällen

(Ein ausführlicher Detailbericht dieses Teilprojekts 4 findet sich ab Seite 34)

Wie aus den obigen Ausführungen entnommen werden kann, führten keine dieser Wege zu dem gewünschten Ergebnis. Weder konnte das Abwasser aus dem CLDS – Verfahren mit Membranverfahren technisch und ökonomisch sinnvoll wieder aufgearbeitet werden, noch gelang es mit entsprechenden Basen, seien es Benzylpyridin oder Ionic Liquids, das Caprolactam zu recyceln bzw. die Ausbeute des Verfahrens bezogen auf Caprolactam zu steigern.

Zum Erfolg führte letztlich ein Lösungsweg, der die Synthese eines neuen Produktes beinhaltete. Das als Korrosionsschutzadditiv für Schmierstoffe bekannte Triaminocapron-säure-triazin lässt sich aus Trichlortriazin und dem Natriumsalz der Aminocapronsäure synthetisieren. Die Aminocapronsäure wiederum kann mit Hilfe von Natronlauge aus Caprolactam gewonnen werden. Dieser mögliche Syntheseweg für Triaminocapronsäure-triazin brachte uns auf die Idee, den Caprolactamhaltigen wässrigen Abfall aus CLDS für die Herstellung des Korrosionsschutzadditivs zu verwenden. Wie im separaten Versuchsbericht detailliert beschrieben, führte dieser Lösungsansatz tatsächlich zum Erfolg. Dadurch können zukünftig die kompletten caprolactamhaltigen Abfälle verwertet werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Verschiedene, innovative technische und chemische Lösungsansätze zur Reduzierung der Abfallmengen bei der Herstellung von Caprolactamdisulfid wurden ausgearbeitet. Zwei Lösungsansätze, die Verwendung der Membrantechnologie und die Verwendung von Ionic Liquids wurden in einer Risikobetrachtung verworfen, weil die Erfolgsaussichten gering bzw. der Realisierungsaufwand (Zeit und Geld) in beiden Fällen sehr hoch

gewesen wäre. Ein dritter Lösungsansatz, der Einsatz von Benzylpyridin als Säurefänger im CLDS-Verfahren wurde detailliert ausgearbeitet und kann aus technischer und chemischer Sicht umgesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen (hohe Rohstoffkosten Benzylpyridin) wird diese Lösung voraussichtlich jedoch nicht umgesetzt werden können. Damit waren zunächst alle Lösungen gescheitert, das eigentliche CLDS-Herstellverfahren direkt zu optimieren, um Abfälle zu reduzieren und die Ausbeute bezogen auf Caprolactam deutlich zu erhöhen. Daher wurden Überlegungen angestellt, wo und wie die der caprolactamhaltige Abfall für andere Produkte bzw. Verfahren genutzt werden könnte. Dabei stießen wir auf den als Korrosionsschutzadditiv Verwendung findende Stoff Triaminocaproneuretriazin. Die Recherche möglicher Herstellverfahren für dieses Additiv ergab, dass man Triaminocaproneuretriazin aus Caprolactam über die Zwischenstufe Aminocaproneuretriazin herstellen kann. Die positiven Ergebnisse des Teilprojekts 4 zeigen, dass dieser Lösungsansatz tatsächlich zum Erfolg führte. Die caprolactamhaltigen Abfälle können –überraschenderweise - ohne vorherige Auf- oder Umarbeitung in der Synthese und Herstellung von Triaminocaproneuretriazin (TACT) eingesetzt werden. Damit können über 200 to wertvoller Rohstoff und ca. 300 T€ eingespart werden. Zudem ist die Ökobilanz der Entsorgung der Restabfälle deutlich besser. Damit wird hier der Energiebedarf und CO₂-Emissionen, der bei der Entsorgung der Abfälle anfällt, deutlich reduziert und damit auch Entsorgungskosten eingespart. Die Pilotierung des neuen TACT-Verfahrens bzw. die Implementierung in vorhandene Rhein Chemie Produktionsanlagen ist für 2009/2010 geplant. Im Folgenden sind die **Teilprojekte 2 und 4** mit detaillierten Ergebnissen beschrieben.

5. Detail-Bericht zum Teilprojekt 2:

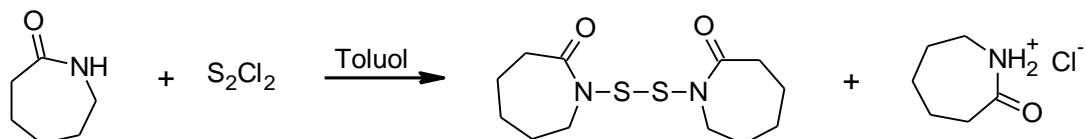
Benzylpyridin als Säurefänger im Caprolactamdisulfidverfahren

Inhaltsverzeichnis zum Detail-Bericht des Teilprojekts 3

Einsatz von 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfat als Ionic Liquid	10
Zusammenfassung	11
Grundlage	16
1 Chemische Entwicklung	18
1.1 2-Benzylpyridin-Hydrochlorid	19
1.2 Benzylpyridin als Säurefänger im CLDS-Verfahren	19
1.3 Kreislaufverfahren Caprolactamdisulfid mit 2-Benzylpyridin	22
1.3.1 Diskussion der Kreislaufversuche	26
1.4 Fazit	27
2 Zusammenfassung.....	28

Einleitung

Caprolactamdisulfid ist ein wichtiger Schwefelspender für die kautschukverarbeitende Industrie und wird zur nitrosaminfreien Vernetzung eingesetzt. Das Verfahren basiert auf der Umsetzung von Caprolactam mit Dischwefeldichlorid. Bei der Reaktion wird Chlorwasserstoff frei, welches durch eine Base abgefangen werden muss. Im bestehenden Verfahren ist diese Base Caprolactam, so dass die Ausbeute bezogen auf Caprolactam maximal 50 % betragen kann.



Schema 2 Reaktionsschema Caprolactamdisulfid.

Unter anderem durch den großen Überschuss (100 %) Caprolactam fallen bei der Aufarbeitung und Isolierung des Produktes große Mengen wässrige Abfälle an, die neben Wasser Caprolactam, Natriumchlorid und Toluol enthalten. Auf Grund der Kontamination mit Caprolactam und Toluol muss dieses Abwasser extern verbrannt werden, wodurch zusätzliche Kosten und Umweltbelastungen durch den Transport zur Verbrennungsanlage entstehen.

Ziel dieses Projektes ist es daher, das aktuelle Verfahren zur Herstellung von Caprolactamdisulfid durch Verwendung eines geeigneten Säurefängers sowohl in Hinblick der eingesetzten Ressourcen als auch in der Abfallsituation zu optimieren.

In erster Linie soll die Ressourcenschonung durch Einsatz eines Säurefängers erreicht werden, welcher nahezu quantitativ zurück gewonnen und wieder eingesetzt werden kann. Auf diese Weise müsste nicht die Hälfte des eingesetzten Caprolactams am Ende verbrannt werden.

Durch die Rückgewinnung des Säurefängers würde sich nicht nur die Ressourceneffizienz verbessern, da kein Rohstoff mehr vernichtet werden würde,

sondern auch die Umweltbelastungen würden verringert, da das Abwasser nicht mehr oder nur wenig mit dem Gefahrstoff Caprolactam belastet wäre. Ein weniger kontaminiertes Abwasser hätte auch eine kostengünstigere Entsorgung zur Folge, welche zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Produktes beitragen würde.

Grundlage

In diesem Abschnitt wird anhand von Abb. 1 das derzeitige Produktionsverfahren zur Herstellung von CLDS dargestellt.

Bei der *Reaktion* (rot unterlegt) von Caprolactam mit Chlorschwefel in Lösungsmittel wird Chlorwasserstoff frei, welches durch einen Überschuss an Caprolactam abgefangen wird. Das Salz Caprolactam-Hydrochlorid ist in der organischen Flüssigphase unlöslich. Bei der Neutralisation mit Natron- oder Kalilaugelauge wird das Hydrochlorid in das freie Caprolactam und in die wässrige Phase überführt. Nach der Neutralisation liegen im Reaktionskessel zwei Phasen vor. Die *Isolierung* (grün unterlegt) des Produktes Caprolactamdisulfid erfolgt im ersten Schritt durch Trennung der organischen Phase, die im Toluol das Produkt Caprolactamdisulfid und Caprolactam enthält (Toluol-Phase) von der wässrigen Phase mit Caprolactam, Natriumchlorid und Toluol (Wasser-Phase). Da die wässrige Phase daher aber mit dem Gefahrstoff Caprolactam und Toluol kontaminiert ist, muss diese als Abfall extern entsorgt werden. Die Toluol-Phase wird im zweiten Schritt aufgearbeitet, wobei letztlich das Produkt Caprolactamdisulfid als kristalliner Feststoff ausfällt. Das gewünschte Produkt CLDS, welches dann als Feststoff in wässriger Suspension vorliegt, kann über Filtration abgetrennt werden. Das entsprechende Filtrat ist eine wässrige Lösung, welche Caprolactam, Natriumchlorid und Spuren an Toluol und Caprolactamdisulfid enthält. Alle Filtrate und wässrigen Phasen werden, soweit im Verfahren nicht rückführbar vereint, und extern entsorgt. Das organische Destillat (Toluol wässrig) kann in der Regel in den nächsten Ansätzen als Lösungsmittel zurückgeführt werden (blau unterlegt).

Abschlussbericht

Verbesserung der Abwassersituation bei der Herstellung von Caprolactamdisulfid

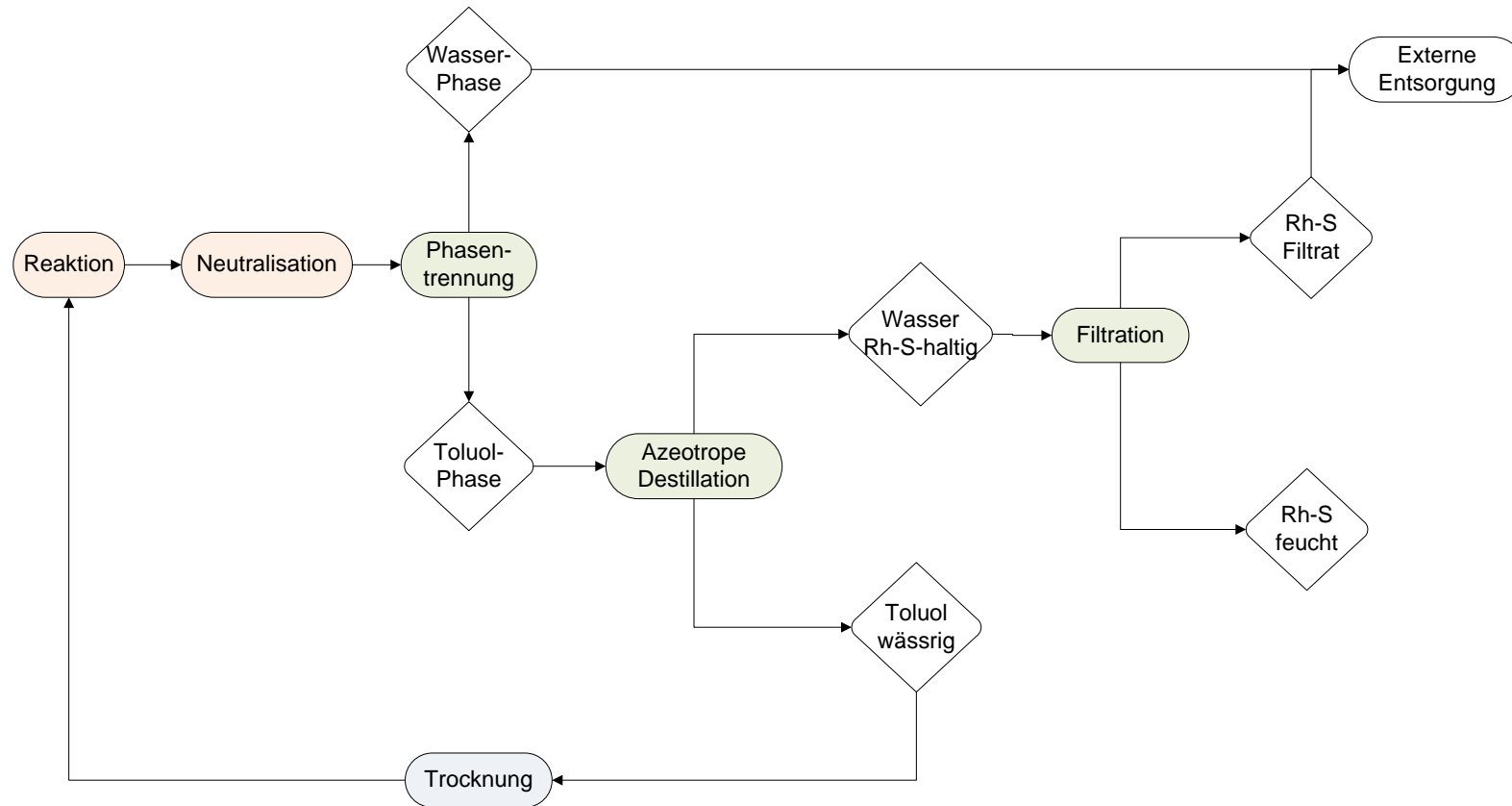


Abb. 1 Schema des derzeitigen CLDS-Verfahrens.

Das beschriebene aktuelle Verfahren bietet zwei Ansatzpunkte zur gesteigerten Ressourcen-Effizienz: Zum Einen gilt es eine Base als Säurefänger einzusetzen, die keine Nebenreaktionen verursacht und zum Anderen ist das Ziel der Verfahrensverbesserung, die Abfallmengen zu reduzieren und in ihrer Belastung zu senken. Die Minimierung der Abfallmengen ist zunächst zweitrangig, da zuerst ein alternativer Säurefänger etabliert werden muss, der einen verfahrenstechnischen, ökonomischen und möglichst auch ökologischen Vorteil bzw. Nutzen bringt.

Als Säurefänger kommen Substanzen in Frage die stärker basisch sind als Caprolactam, um schneller mit dem frei gewordenen Chlorwasserstoff zu reagieren. Auf der anderen Seite muss die Base weniger nukleophil sein, denn nur dann tritt keine Konkurrenzreaktion mit Chlorschwefel auf. Beide Anforderungen werden von Benzylpyridin erfüllt, welches kein Massenprodukt ist und mit einem Preis von ca. 15 €/ kg vergleichsweise teuer ist. Auf Grund des Preises kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nur optimiert werden, wenn der Säurefänger nahezu quantitativ zurück gewonnen wird und das Amin rezyklierbar ist.

Die Änderungen in der Versuchsführung dürfen keine negativen Auswirkungen auf das Endprodukt CLDS ausüben. Bestehende Spezifikationen müssen auch nach einer Prozessänderung Bestand haben. Insbesondere der Gehalt an 2-Benzylpyridin im Endprodukt, muss unterhalb von 100 ppm liegen, damit der charakteristische Amingeruch nicht durchkommt.

1 Chemische Entwicklung

In vorliegenden Kapitel wird die Eignung von 2-Benzylpyridin als Säurefänger in der Herstellung von Caprolactamdisulfid betrachtet: Hierbei werden in Kapitel 1.1 die Eigenschaften von Benzylpyridin-Hydrochlorid beschrieben bevor in den beiden folgenden Kapiteln auf die Herstellung von CLDS mit 2-Benzylpyridin anstelle von Caprolactam als Säurefänger beziehungsweise auf die Rückführungsquote und die Rezyklierbarkeit des Amins eingegangen wird.

1.1 2-Benzylpyridin-Hydrochlorid

Auf Grund der angestrebten Rückführungsquote von nahezu 100 % und der Handhabbarkeit in der Produktion (eine Filtration des Hydrochlorids soll vermieden werden) ist die Löslichkeit von 2-Benzylpyridin-Hydrochlorid in wässriger Phase von zentraler Bedeutung. Zeigt das Hydrochlorid eine gute Wasserlöslichkeit, kann es durch Extraktion der Reaktionslösung mit Wasser quantitativ gelöst und in die wässrige Phase überführt werden. Da 2-Benzylpyridin sehr schlecht in Wasser löslich ist, kann durch Neutralisation des Hydrochlorids im Anschluss eine Isolierung aus der wässrigen Phase heraus erfolgen.

Um die Löslichkeit von 2-Benzylpyridin-Hydrochlorid zu ermitteln, wurde 2-Benzylpyridin mit Petrolether vermischt und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bei Temperaturen unterhalb von 20 °C in das Salz überführt (CEL 0802-0023). Das so gewonnene Hydrochlorid weist ein Schmelzsignal in der dynamischen Differenzkalorimetrie (Dynamic Scanning Calorimetry = DSC) mit einem Maximum bei 117 °C auf, so dass eine Abtrennung von der Toluol-Phase als flüssige Komponente in Analogie zu den ionischen Flüssigkeiten nicht in Betracht zu ziehen ist. Das Hydrochlorid besitzt aber eine Löslichkeit in Wasser, die oberhalb von 75 % liegt. Damit kann das Salz nach beendeter Reaktion durch Zusatz von Wasser aus der organischen Phase extrahiert und durch flüssig-flüssig-Separation als wässrige Lösung isoliert werden. Die Löslichkeit des freien Amins in Wasser liegt unterhalb von 100 ppm, so dass die Rückgewinnung mit nur leichten Verlusten erfolgen sollte.

1.2 Benzylpyridin als Säurefänger im CLDS-Verfahren

Bevor die Herstellung im Kreislaufverfahren durchgeführt werden kann, muss zunächst die Eignung von Benzylpyridin als Säurefänger nachgewiesen und seine Isolierung nach erfolgter Reaktion untersucht werden. In diesem Kapitel werden einige grundlegende Aspekte des Verfahrens dargestellt.

Um die Wirksamkeit von 2-Benzylpyridin als Säurefänger zu betrachten wurde basierend auf dem bestehenden Verfahren die Reaktion durchgeführt, wobei anstelle von Caprolactam 2-Benzylpyridin eingesetzt wurde (CEL 0802-0024). Der Benzylpyridingehalt in der Mischung wurde mittels Gaschromatographie bestimmt, denn die ausreichende Menge Säurefänger muss gewährleistet sein. Zu dieser Vorlage wurde eine Lösung aus Chlorschwefel in Toluol zugetropft und solange bei Raumtemperatur nachreagieren gelassen bis der Chlorschwefelgehalt unterhalb von 0,2 % liegt.

Nach beendeter Reaktion wurde zu der toluolischen Lösung Wasser hinzugefügt, in das sich das Hydrochlorid sehr gut überführen ließ. Die toluolische Lösung wurde noch zweimal mit salzsaurem Wasser extrahiert, um sicher zu stellen, dass das gesamte Benzylpyridin als Hydrochlorid vorliegt. Nach erfolgter Phasenseparation wurde der toluolische Anteil (Toluol-Phase) nach Betriebs-Herstellvorschrift aufgearbeitet. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und auf Schwefelgehalt, Schmelzpunkt und Geruch analysiert, wobei lediglich der Geruch kein zufriedenstellendes Ergebnis geliefert hat. Die Ausbeute von 75 % entspricht bei der Größenordnung des Ansatzes dem bisherigen Verfahren.

Die Rückgewinnung des 2-Benzylpyridins erfolgte durch Zugabe von Toluol zur wässrigen Phase und Neutralisation mit Hilfe von verdünnter Natronlauge. Nach Extraktion und Ausschütteln der wässrigen Phase mit Toluol, wies die toluolische Benzylpyridin-Lösung (isoliertes Benzylpyridin) laut gaschromatographischer Analyse einen Pyridingehalt von 22,2 Gew.-% auf, was knapp 90 % der Ausgangsmenge 2-Benzylpyridin entspricht.

Mittels dieses Versuchsansatzes konnte gezeigt werden, dass sich Benzylpyridin als Säurefänger eignet. Allerdings war die Rückführungsquote des Benzylpyridins mit 90 Gew.-% zu gering, um wirtschaftlich zu sein, so dass die Isolierung sowie der Lösungsmittelbedarf optimiert werden musste.

Da die Neutralisation des Hydrochlorids aus einer wässrigen Lösung erfolgt und das freie Amin nicht wasserlöslich oder mit Wasser mischbar ist, kann die Neutralisation in wässrigem Medium mit anschließender Phasentrennung (ohne Zusatz eines organischen

Lösungsmittels) erfolgen (CEL 02802-0042). Das so abgetrennte Amin (Rohpyridin) wird durch Zugabe von Toluol und Extraktion mit Wasser noch von möglichen Verunreinigungen befreit und weist einen Gehalt an Benzylpyridin von 22,6 Gew.-% auf. Damit wurden etwa 91 % Benzylpyridin zurück gewonnen. Die wässrige Lösung nach der Extraktion des Benzylpyridins wurde noch zweimal mit Toluol extrahiert, so dass in Summe 98 % des Benzylpyridins wieder gewonnen werden konnten.

In Abb. 2 ist das Gaschromatogramm der toluolischen Benzylpyridinlösung (isoliertes Benzylpyridin) dargestellt. Neben dem internen Standard (ISTD C14 nach 5,46 min) und Toluol (1,15 min) ist das Benzylpyridin (5,99 min) zu sehen. Die Unbekannten belaufen sich auf 0,6 fl.-%.

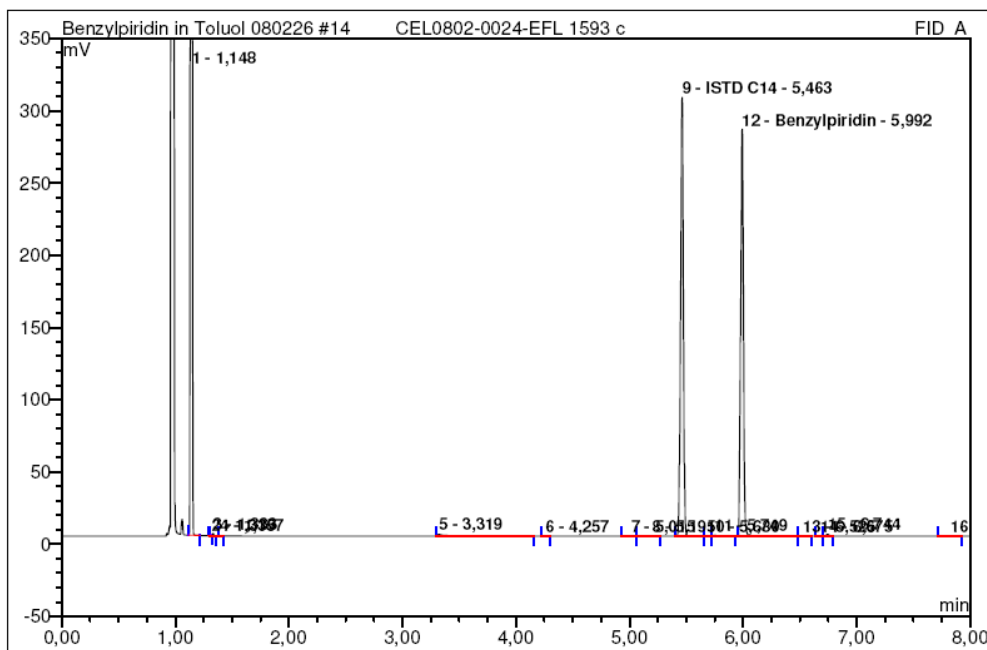


Abb. 2 Gaschromatogramm der isolierten toluolischen Benzylpyridinlösung.

In der Wiederholung des Ansatzes führte die Phasentrennung Wasser-Benzylpyridin zu einer Menge isolierten Benzylpyridins von knapp 110 Gew.-% (CEL 0802–0042 1). Das Rohpyridin

wurde mit Toluol verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Die toluolische Lösung weist demnach einen Benzylpyridingehalt von 32,1 Gew.-% auf, was wie im vorherigen Ansatz 98 % der Ursprungsmenge 2-Benzylpyridin entspricht. Aus der Menge Toluol, mit der das Rohpyridin verdünnt wurde (64 Gew.-%) und den 32,1 Gew.-% Amin, die in der Lösung vorhanden sind, ergibt sich, dass die Lösung ca. 4 Gew.-% an Nebenkomponenten enthält. Bei Lagerung dieser Lösung unter Lichteinfluss, ist mit der Zeit eine Verfärbung zu gelbbraun hin zu beobachten.

Unter Berücksichtigung, dass etwa 1,5 % der Reaktionslösung zur Bestimmung des Chlorschwefelgehaltes benötigt wurden, entspricht das zurück gewonnene Benzylpyridin nicht 98 % der Ausgangsmenge, sondern über 99 %. Kreislaufverfahren Caprolactamdisulfid mit 2-Benzylpyridin

Aus dem vorangegangenen Abschnitt geht hervor, dass sich 2-Benzylpyridin als Säurefänger in der Herstellung von CLDS eignet. Des Weiteren konnte das eingesetzte Amin nahezu quantitativ zurück gewonnen werden.

In diesem Kapitel wird sich zeigen, ob das zurück gewonnene Amin für ein Kreislaufverfahren eignet. In Abb. 3 ist das Blockschema zum im Kapitel 1.2 beschriebenen Verfahren inklusive der Rückführung des Benzylpyridins in den Folgeansatz aufgezeigt. Dabei ist analog Abb. 1 die *Reaktion* rot, die *Produktisolierung* grün und die *Rückführung* in den Folgeansatz blau unterlegt.

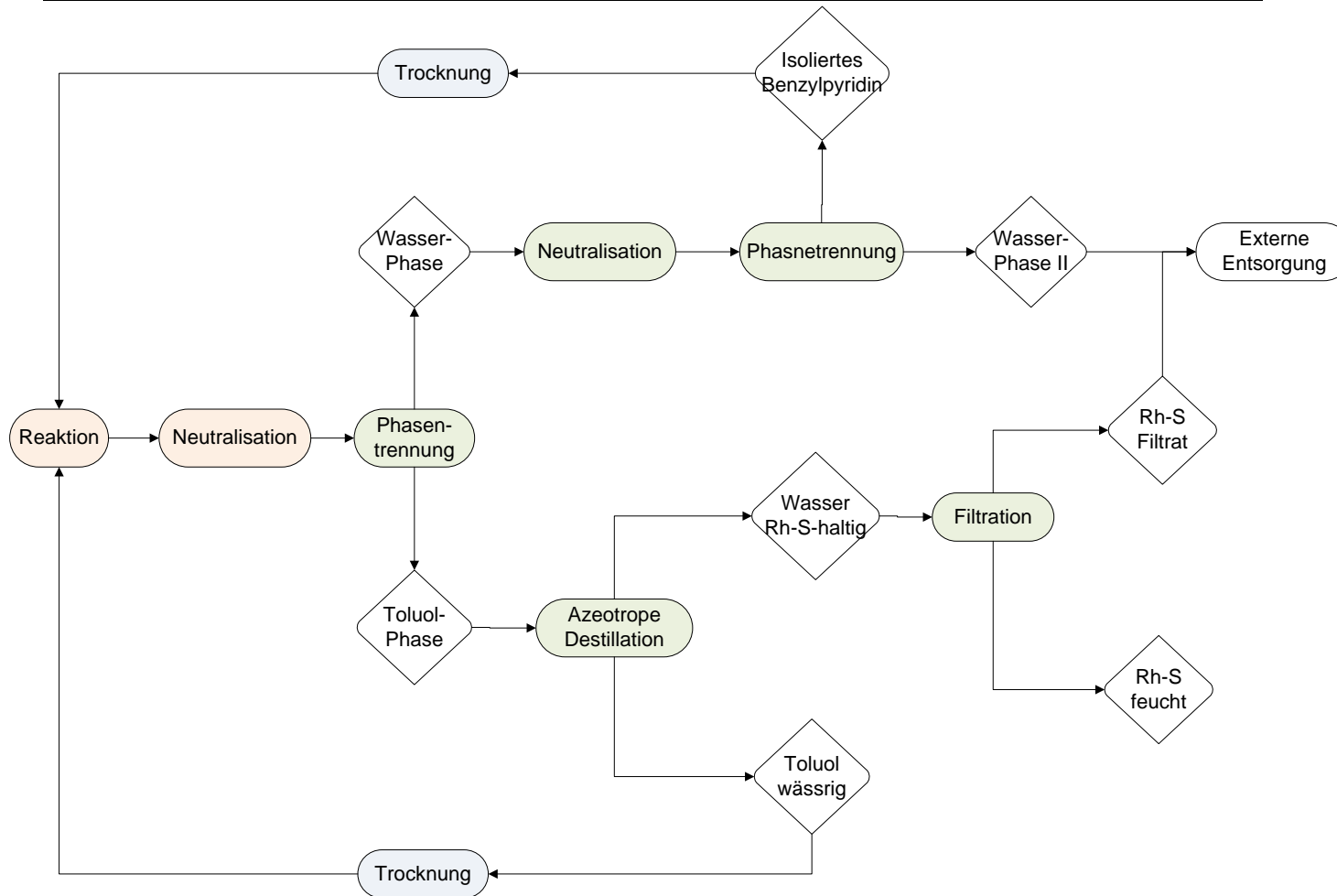


Abb. 3 Schema, des „neuen“ Verfahrens zur Herstellung von CLDS.

Für die *Reaktion* wird eine getrocknete Lösung aus Toluol, Caprolactam (2,1 eq) und 2-Benzylpyridin (2,12 eq). Dazu wird Chlorschwefel (1 eq) in Toluol zugetropft.

Das bei der Reaktion gebildete, ausgefallene Hydrochlorid des Benzylpyridins wird durch Zugabe von Wasser gelöst und danach die organische von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase (Toluol-Phase) wird zur Überführung des Überschusses Benzylpyridin mit verdünnter Salzsäure extrahiert und anschließend neutral gewaschen. Die salzsaure wässrige Phase wird zusammen mit der wässrigen Hydrochlorid-Lösung aufgearbeitet (Wasser-Phase). Hierzu wird das in der Wasser-Phase befindliche Hydrochlorid neutralisiert und das Rohpyridin abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch mit Toluol extrahiert, um auch Spuren an Amin zu isolieren und mit dem Rohpyridin vereint, mit Toluol verdünnt und nach Bestimmung des Gehaltes an Benzylpyridin im Folgeansatz verwendet. Das CLDS wird dann aus der toluolischen Reaktionslösung (Toluol-Phase) isoliert.

Im ersten Ansatz wurde die Startlösung aus Toluol, Caprolactam und Benzylpyridin über Gaschromatographie kontrolliert, deren Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Analytik aufwiesen. Aus diesem Grund wurde das isolierte Benzylpyridin im nächsten Ansatz verarbeitet auch wenn die gaschromatographische Auswertung noch nicht vorlag. Hintergrund hierfür war, das alte Toluol-Benzylpyridin-Lösungen sich mit der Zeit verfärbt haben, so dass die Lagerzeiten unter dunklen und kühlen Bedingungen so gering wie möglich gehalten werden sollten.

Die wichtigsten Ergebnisse aus dem Kreislaufverfahren mit zwei Wiederholungsansätzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Mengen an Caprolactam und Benzylpyridin-Start ergeben sich aus der gaschromatographischen Analysen und haben als Bezugspunkt die theoretisch berechnete Menge die für die Umsetzung benötigt werden. Die Menge an zurück gewonnenem Benzylpyridin wurde auf die laut Analytik eingesetzte Menge berechnet.

Aus dem ersten Ansatz (CEL 0804-0069-1) wurden 86 % CLDS gewonnen, welches einen Schwefelgehalt von 22,5 % besitzt und damit etwas zu niedrig liegt. Die Analyse des Produktes ergab, dass 1,3 % Benzylpyridin (0,9 % der Ausgangsmenge) eingeschlossen waren, was den deutlichen Amingeruch des CLDS erklärt. Vom eingesetzten Benzylpyridin wurden 92 % zurück gewonnen. Im wässrigen CLDS Abfall wurden 200 ppm Benzylpyridin detektiert, was gerade 0,1 % der Startmenge Benzylpyridin entspricht. Das fehlende Benzylpyridin kann nicht den anderen Abwässern zugerechnet werde, da diese nicht auf den Gehalt an Benzylpyridin untersucht wurden.

Für den Folgeansatz (CEL 0804-0069-2) wurde die theoretisch zusätzlich benötigte Menge Benzylpyridin, Toluol und Caprolactam hinzugegeben und getrocknet. Nachträglich zeigte sich, dass Caprolactam und Benzylpyridin im Überschuss eingesetzt worden sind. Das resultierende Produkt, welches eine Ausbeute von 83 % hatte, liegt im Schwefelgehalt höher als im vorangegangenen Versuch, sinkt aber im DSC-Maximum deutlich ab. Die Aufarbeitung zur Isolierung des Benzylpyridins führte in diesem Ansatz zu einer Rückführungsquote von 101 %, wobei zusätzlich im Pyridin-Abwasser knapp 2 % der Startmenge Benzylpyridin gefunden wurden.

Die Ergebnisse dieser beiden Ansätze zeigen bereits, dass die Analytik der Mischlösungen problematisch zu sein scheint, denn die Abweichungen zwischen theoretischen Mengen und gefundenen ist teilweise eklatant.

Tabelle 1 Zusammenfassung des ersten Kreislaufversuches mit Benzylpyridin als Säurefänger.

	CEL 0804-0069-1	CEL 0804-0069-2	CEL 0804-0069-3
Ausbeute	86 %	83 %	83 %
DSC (Rh-S)	132 °C	125 °C	bimodal
S-Gehalt (Rh-S)	22,5 %	23,5 %	24,2 %
Benzylpyridin-Start	101 %	112 %	93 %
Caprolactam-Start	100 %	114 %	88 %
Benzylpyridin reisoliert¹⁾	92 %	101 %	104 %

1) bezogen auf die mittels GC ermittelte eingesetzte Menge.

Der dritte Ansatz war beim Eintreffen der Ergebnisse des zweiten Versuches bereits gestartet und unterstreicht nur die Erkenntnis, dass das Verfahren so nicht durchzuführen ist.

1.2.1 Diskussion der Kreislaufversuche

Das Hauptproblem der Kreisversuche stellt, nach heutigen Erkenntnissen die Analytik der Mischlösungen dar.

In Anbetracht dessen, dass die gaschromatographischen Ergebnisse der Startlösung in Versuch 1 eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Analytik aufweisen, wohingegen im zweiten und dritten Ansatz gravierende Abweichungen zu finden sind, deutet darauf hin, dass im toluolischen Rohpyridin Nebenbestandteile enthalten sind, die das Ergebnis verfälschen. Sind die Nebenbestandteile beispielsweise nicht detektierbar (z.B. NaCl) führt das zu Abweichungen, da die Einwaage bei der Bestimmung der Gewichtsprozente berücksichtigt wird.

Wenn solche Effekte zu schwankenden Ergebnissen in der Analytik führen, müssen die Extraktionsvorgänge in der Aufarbeitung intensiviert werden, um diese Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Möglichkeit zur Einschränkung der Fehlertoleranzen in der gaschromatographischen Analyse stellt die Kalibrierung auf einen eingeschränkten Bereich dar. Anstelle der Kalibrierung über den gesamten Konzentrationsbereich, wird beispielsweise nur der Bereich zwischen 15 – 25 Gew.-% eingestellt. Da für die Umsetzungen Konzentrationen um 20 Gew.-% erforderlich sind, sollte dies eine praktikable Lösung sein.

Diese Maßnahmen wären für eine nächste Versuchsreihe zu treffen und anhand von zwei bis maximal drei Ansätzen zu überprüfen, ob diese auch wirklich greifen.

1.3 Fazit

2-Benzylpyridin eignet sich aus chemischer Sicht als Säurefänger in der Umsetzung von Caprolactam mit Chlorschwefel. Ohne Rückführung können die Anforderungen (S-Gehalt, DSC, Stabilitätstest) an CLDS, wie sie derzeit bestehen eingehalten werden. Das Produkt weist allerdings den charakteristischen Amingeruch auf.

Der Großteil des 2-Benzylpyridins kann auf Grund der schlechten Wasserlöslichkeit ohne Zusatz von organischem Lösungsmittel von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Im Kreislaufverfahren hat sich allerdings gezeigt, dass die analytisch ermittelte Menge Benzylpyridin nicht mit dem erwarteten bzw. theoretisch berechneten Gehalt übereinstimmt. Das Verfahren muss demnach hinsichtlich der Extraktionen sowie der Analytik optimiert werden.

Da parallel zu diesem Verfahren untersucht wird, ob das Abwasser vom CLDS Verfahren, wie es derzeit anfällt nicht als Rohstoff für die Herstellung eines wässrigen Korrosionsschutzadditives „Triaminocapronsäuretriazin“ eingesetzt werden kann, werden die Tätigkeiten auf diesem Gebiet zunächst eingestellt.

Betrachtung der Wirtschaftlichkeit

Eine Änderung des Produktionsprozesses zur Herstellung von CLDS mit 2-Benzylpyridin als Säurefänger erfordert eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit. Eine Kalkulation der aller relevanten Materialkosten ergab, dass ohne eine hohe Rückführungsquote (> 95%) des Benzylpyridins dieses Verfahren nicht wirtschaftlich ist.

Das heißt konkret, dass bei derzeitigen Materialkosten das 2-Benzylpyridin mindestens ca. zehnmal zurück gewonnen werden müsste, damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben wäre. Dabei dürfen die Verluste an Benzylpyridin max. 0,5 Gew.-% pro Ansatz betragen.

2 Zusammenfassung

Innerhalb des Projektes „CLDS Herstellung mit 2-Benzylpyridin als Säurefänger“ konnte gezeigt werden, dass sich Benzylpyridin als Säurefänger anstelle von Caprolactam eignet. Die Isolierung des Pyridine nach erfolgter Synthese ist auf Grund der guten Wasserlöslichkeit des Benzylpyridin-Hydrochlorids und der schlechten Wassermischbarkeit des 2-Benzylpyridins möglich. Bei der Umsetzung mit rezykliertem Säurefänger sind Schwierigkeiten zu verzeichnen. Zu der analytisch ermittelten Menge zurück gewonnenes Benzylpyridin in Toluol wurde so viel Caprolactam und Benzylpyridin zugesetzt, wie für den Folgeansatz benötigt wurden. Die analytischen Ergebnisse dieser angesetzten Lösung weichen allerdings stark von der Theorie ab. Dies kann unter anderem darauf zurückzuführen sein, dass bei der gaschromatographischen Bestimmung Bestandteile, die nicht fliegen wie zum Beispiel Salze in die Berechnung über die eingewogenen Mengen mit einfließen. Sollte dieses Verfahren weiter verfolgt werden, müsste sowohl die Isolierung des Amins in allen Prozessschritten optimiert werden, da das Produkt CLDS den charakteristischen Amin-Geruch inne hat. Ferner müssen die Extraktionen optimiert werden,

Verbesserung der Abwassersituation bei der
Herstellung von Caprolactamdisulfid



da die zurück gewonnene Menge stark schwanken. Zusätzlich gilt es die Analytik auf das Verfahren abzustimmen. Hierzu kann einerseits ein engerer Kalibrierbereich gewählt werden und andererseits über alternative Methode nachgedacht werden, die keine Anfälligkeit auf Nebenprodukte zeigt.

Da parallel ein Verfahren zur Herstellung von Triaminocapronsäuretriazin entwickelt wurde, in der Abwasser aus der CLDS Produktion als Rohstoff eingesetzt werden kann, ist eine Optimierung des bestehenden Verfahrens von untergeordneter Priorität, so dass die Arbeiten an dieser Stelle eingestellt wurden.

6. Detail-Bericht zum Teilprojekt 4:

Herstellung von Triaminocaprosäuretriazin aus Caprolactam-haltigen Abfällen aus der Caprolactamdisulfidsynthese

Inhaltsverzeichnis zum Detail-Bericht Teilprojekt 4

1 Einleitung	32
2.1 Lastenheft	32
2.1.1 Aufgabenstellung	35
2.2 Chemische Synthese	35
3 Chemische Entwicklung	38
3.1 Ringspaltung	38
3.1.1 Sauer katalysierte Ringöffnung	38
3.1.2 Basisch katalysierte Ringöffnung	39
3.1.3 Fazit Ringspaltung	47
3.2 Verfahrensvarianten	47
3.2.1 Vorlegen von Cyanurchlorid	48
3.2.2 Vorlegen von Aminocapronsäure	52
3.2.3 Fazit	56
3.3 Einsatz von CLDS Abwasser	57
3.3.1 Übertrag des Verfahrens	57
3.3.2 Änderung der Konzentration	59
3.3.3 Optimierung des Starttemperaturbereiches	60
3.3.4 Änderung der Temperaturführung	61
3.3.5 Variation des Eduktverhältnis	63
3.3.6 Einmalige Natronlauge-Zugabe	65
3.3.7 Fazit	67

3.4	Produktisolierung	68
3.4.1	Fällung mit unterschiedlichen Säuren	68
3.4.2	Variation der Fällungsgeschwindigkeit	70
3.4.3	Fällung aus unterschiedlichen Konzentrationen.....	74
3.4.4	Fällung mittels eines organischen Lösungsmittels	75
3.4.5	Fazit	75
3.5	Abwasser	76
3.5.1	Fazit.....	78
4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	78
5	Zusammenfassung.....	81
6	Ausblick	84

1 Einleitung

Die Division LOA (Lubricant Oil Additives) möchte ihr Produktportfolio auf dem Gebiet der wassermischbaren Schmierstoffadditive ausweiten. Ein im Markt bekanntes und weit verbreitetes Produkt stellt das Korrosionsschutzmittel Tri-aminocapronsäure-triazin (TACT) dar, welches in allen wassermischbaren Metallbearbeitungsflüssigkeiten eingesetzt wird.

Aus diesem Grund wird die Möglichkeit der Eigenproduktion von TACT sowie die Alternative Tri-aminocapronsäure-triazin zu handeln überprüft. Sowohl die mögliche Handelsware als auch ein Wettbewerbsprodukt sind im Hause verfügbar, so dass im folgenden Kapitel Lastenheft auf die zu erfüllenden Anforderungen eingegangen wird.

2.1 Lastenheft

Da Tri-aminocapronsäure-triazin bereits als wässriger Korrosionsschutz vertrieben wird, müssen alle Spezifikationen der am Markt erhältlichen Produkte erfüllt werden. Der eigentliche Benchmark für eine Eigenproduktion stellt das Produkt Neuf 485 der Firma Neuf aus China dar, da diese Ware das alternative Handelsprodukt darstellt.

In Tabelle 2 sind die Spezifikationswerte des möglichen Handelsproduktes den Ergebnissen des Wettbewerbsproduktes Irgacor L 190 der Firma Ciba gegenübergestellt. Die Analytikergebnisse zeigen, dass Irgacor L 190 eine höhere Reinheit aufweist als Neuf 485, was sich sowohl in 1,5 fl.-% mehr Wirkstoff in der HPLC-Messung, als auch im höheren Schmelzpunkt widerspiegelt. Die triethanolische und die wässrige Lösung TACT basierend auf Irgacor L 190 ist klar, während die analogen Lösungen auf der Basis von Neuf 485 eine Trübung aufweisen, was ebenfalls auf einen höheren Reinheitsgrad des Ciba-Produktes schließen lässt.

Tabelle 2 Spezifikationswerte der Referenzproben Tri-aminocapronsäure-triazin (TACT) Irgacor L 190 (Ciba) und Neuf 485 (Neuf).

	Irgacor L 190	Neuf 485
Wirkstoffgehalt (HPLC)¹	99,7 %	98,2 %
Schmelzpeak (DSC)	185 °C	180 °C
IR-Spektrum	nahezu identisch	
TGA/ SDTA	wenig Abweichung	
Chlorid-Gehalt (feuchte Ware; Argentometrie)	300 ppm	1200 ppm
Trockenrückstand	50 %	52 %
TACT in 2-Amino-2-methyl-1-propanol (pH ~ 9)	klare Lösung	klare Lösung
Korrosionsschutz (DIN 51360, Teil 2)	nahezu identisch	
TACT-Triethanolamin-Salz*	klare Lösung	trübe Lösung
Dichte TACT-Triethanolaminsalz	1,16	1,16
TACT-Triethanolaminsalz in L-Wasser (1%ig)	klare Lösung	trübe Lösung
pH-Wert von TACT-Triethanolamin in L-wasser	7,7	7,8

- 1) Die HPLC-Methode "Bestimmung von 2,4,6-Tri-(6-aminocapronsäure)-1,3,5-triazin" wurde im Verlauf des Projektes optimiert, so dass unterschiedliche Zusammensetzungen vertreten sein können.
- 2) Rezeptur „TACT-Triethanolaminsalz: 40 % Triethanolamin; 10 % VE-Wasser; 50 % TACT

In Abb. 4 sind IR-Spektren von Irgacor L 190 abgebildet. Die blaue Kurve entspricht dem Original-Material mit ~50 gew.-% Wasser. Im Vergleich zur getrockneten Ware werden Banden bei $\sim 3410\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ und 920 cm^{-1} sichtbar. Die Banden bei 1550 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} verschieben sich in Anwesenheit von Wasser um ca. $15 - 20\text{ cm}^{-1}$. Die grüne Kurve ist somit von einem Produkt aufgenommen, welches nicht vollständig getrocknet war.

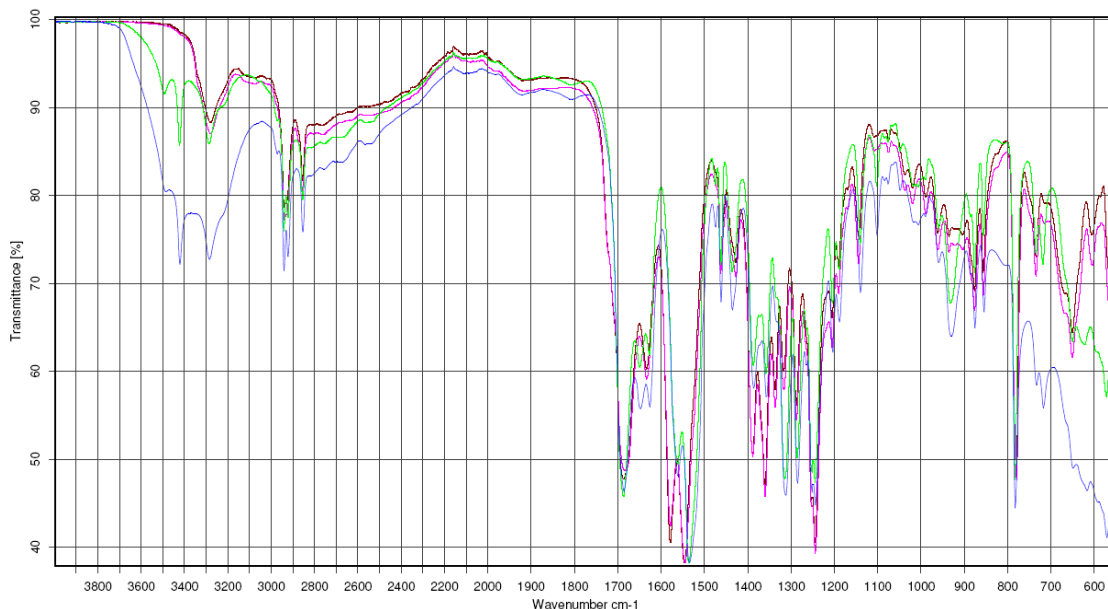


Abb. 4 IR-Spektren von L 190 (Ciba): blau – original (50 %); die anderen getrocknet.

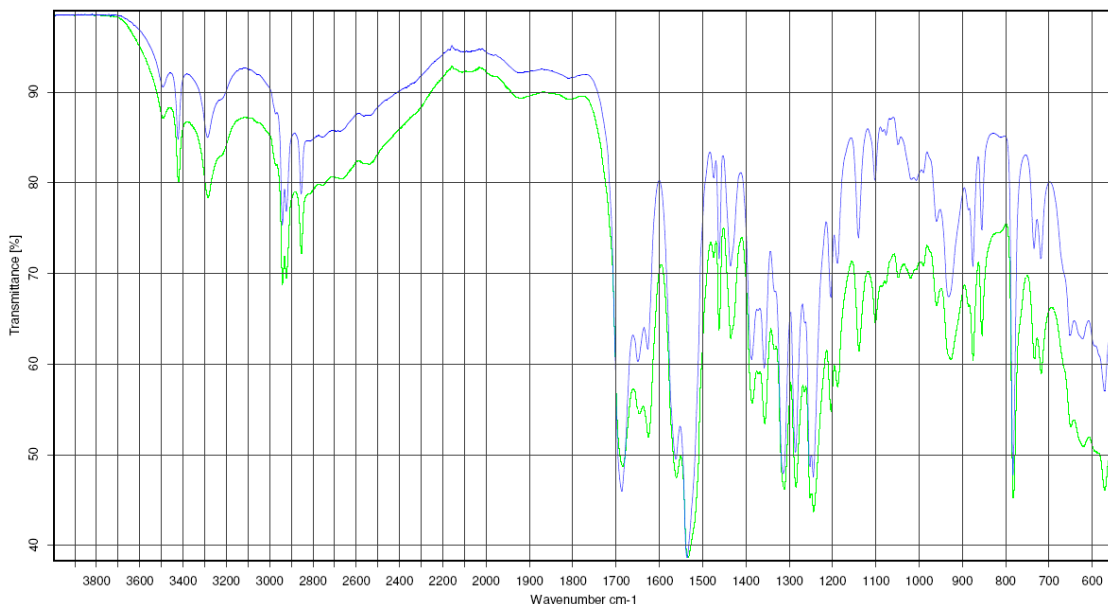


Abb. 5 IR-Spektren von Irgacor L 190 (blau) und Neuf 485 (grün).

In Abb. 5 sind die IR-Spektren der beiden Produkte Irgacor L 190 und Neuf 485 überlagert abgebildet. Unter Berücksichtigung der Differenzen in den Spektren auf Grund von Wasser im Produkt und/oder unterschiedlichen Schichtdicken bei der ATR-Messung, sind die IR-Spektren von Irgacor L 190 und Neuf 485 als identisch anzusehen.

2.1.1 Aufgabenstellung

Aufgabe der chemischen Entwicklung war es ein Verfahren zur Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin zu erarbeiten, mit welchem die Spezifikationswerte von Neuf 485 und Irgacor L 190 erreicht werden.

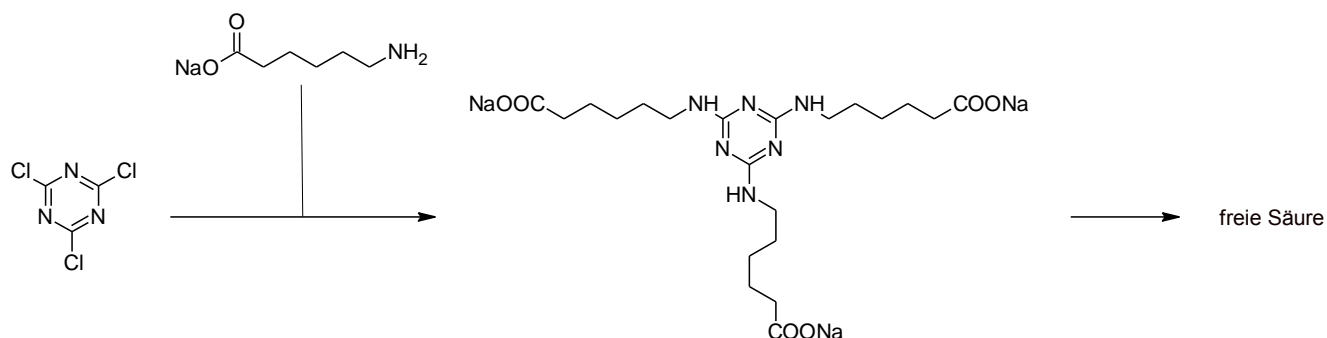
Hierbei ist ein möglichst niedriger Gehalt an Chlorid-Ionen im Produkt anzustreben, da ihre korrosionsfördernde Wirkung kontraproduktiv zum Einsatzgebiet von TACT ist.

Um Rohstoffkosten und eventuell auch Entsorgungskosten einzusparen, liegt das Hauptinteresse auf einem Syntheseweg in dem das Abwasser aus der CLDS Produktion als Rohstoff- und Lösungsmittel-Lieferant Verwendung findet.

2.2 Chemische Synthese

In diesem Abschnitt werden kurz die entscheidenden chemischen Schritte der Synthese von Tri-aminocapronsäure-triazin (TACT) vorgestellt.

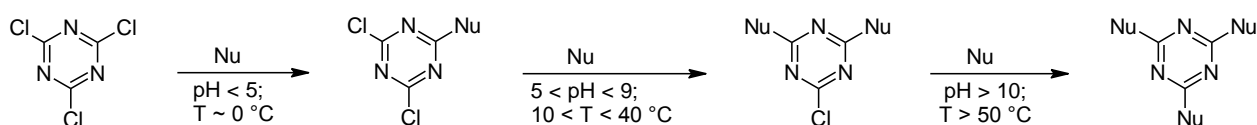
Die Herstellung von TACT erfolgt durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz und anschließender Neutralisation, wie sie in Schema 3 dargestellt ist.



Schema 3 Umsetzung von 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz mit Cyanurchlorid.

Das Edukt Cyanurchlorid (CAS 108-77-0) neigt in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von Cyanursäure und Chlorwasserstoff zur Hydrolyse.

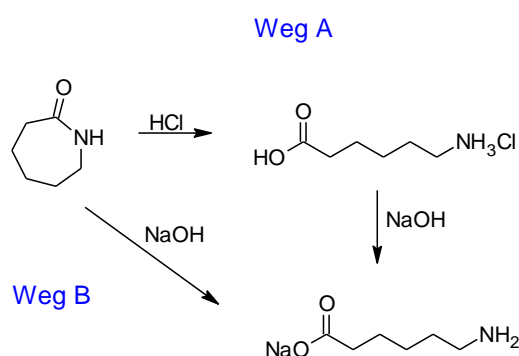
Die drei Chloratome des Cyanurchlorids weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf, so dass es möglich ist bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen die Chlorid-Ionen selektiv auszutauschen. In Schema 4 ist die nucleophile Substitution schematisch dargestellt. Für einen selektiven Austausch des ersten Chloratoms sollte die Umsetzung bei Temperaturen um Null Grad Celsius und einem pH-Wert unterhalb von fünf durchgeführt werden. Um im Anschluss ausgewählt das zweite Chloratom zu substituieren werden pH-Werte zwischen fünf und neun und eine Temperatur im Bereich von zehn bis vierzig Grad Celsius benötigt. Die letzte Substitution läuft bei Temperaturen oberhalb von 50 °C und pH-Werten über fünf ab.



Schema 4 Nucleophile Substitution der Chloratome von Cyanurchlorid unter geeigneten Reaktionsbedingungen.

Zur Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin werden alle drei Chloratome durch Aminocapronsäure ausgetauscht, so dass die Bedeutung von Temperatur- und pH-Bereich von untergeordneter Rolle sein sollte.

Da der Rohstoff 6-Aminocapronsäure (CAS 60-32-2) kommerziell schwer zugänglich ist, wird diesem eigentlichen Reaktionsschritt ein weiterer vorangestellt - die Ringspaltung von ϵ -Caprolactam zum 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz. Die bekannteste Methode der Ringöffnung ist die Salzsäure katalysierte Variante (Weg A). Da für die Umsetzung mit Cyanurchlorid das Natriumsalz benötigt wird, stellt auch der basisch katalysierte Weg eine attraktive Alternative dar (Weg B). Beide Reaktionswege sind in Schema 5 abgebildet.



Schema 5 Sauer (Weg A) und basisch (Weg B) katalysierte Ringöffnung von ϵ -Caprolactam.

Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Einstellung des pH-Wertes, da nur das Trinatriumsalz in Wasser löslich ist, die freie Säure hingegen ausfällt und durch Filtration abgetrennt werden kann.

3 Chemische Entwicklung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Herstellverfahren genauer beschrieben. Dabei unterteilt sich die Herstellung in drei Unterkapitel: Im ersten Unterkapitel wird auf die Ringöffnung von ϵ -Caprolactam eingegangen. Im anschließenden Teil wird auf die Verfahrensvarianten „Vorlegen von Cyanurchlorid“ und „Vorlegen von Aminocaprone-Natriumsalz“ näher eingegangen. Das dritte und letzte synthetische Kapitel beschreibt die Umsetzung unter Verwendung von CLDS Abwasser als Rohstofflieferant für Caprolactam und das Reaktionsmedium Wasser. Ein wichtiges Kapitel stellt die anschließende Isolierung des Produktes dar. Abschließend wird eine Betrachtung der Abwassersituation vorgenommen.

Sobald die Umsetzungen zum gewünschten Produkt Tri-aminocaprone-triazin geführt haben, wurden Ausbeuten oberhalb von 97 % erhalten. Aus diesem Grund wird auf die Ausbeuten in den folgenden Kapiteln nicht näher eingegangen.

3.1 Ringspaltung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt besteht die Möglichkeit zur Ringspaltung sowohl sauer- als auch basisch katalysiert. Nachfolgend werden beide Varianten vorgestellt.

3.1.1 Sauer katalysierte Ringöffnung

Zu Beginn wurde auf die Katalyse mittels Salzsäure zurückgegriffen (CEL 0609-0133 & CEL 0611-0154). Im ersten Ansatz wurde eine 34 gew.-%ige Caprolactamlösung mit der äquimolaren Menge wässriger Salzsäure umgesetzt und mittels Dünnschichtchromatographie (9 : 1 Methanol/ Wasser) des neutralisierten Produktes der Fortschritt der

Reaktion verfolgt. Dabei zeigte sich, dass Temperaturen oberhalb von 80 °C erst zu einer zufriedenstellenden Ringöffnung geführt haben. Durch Aufkonzentration im zweiten Versuch auf 55 gew.-% konnte die Reaktionszeit um knapp 60 % auf drei Stunden reduziert werden.

Da die Umsetzung zum Tri-aminocaprinsäure-triazin vom Natriumsalz der 6-Aminocaprinsäure ausgeht, ist die basisch katalysierte Ringöffnung zu bevorzugen und wird nachfolgend eingehend erläutert.

3.1.2 Basisch katalysierte Ringöffnung

Der basisch katalysierte Weg zur Ringöffnung bedeutet nicht nur die Ersparnis eines Arbeitsschrittes – die Überführung ins Natriumsalz – sondern ist auch aus Sicht des Endproduktes zu bevorzugen. TACT wird als Korrosionsschutzmittel eingesetzt, so dass die Anwesenheit von korrosiven Chlorid-Ionen zu vermeiden ist. Erfolgt die Ringspaltung unter sauren Bedingungen (Chlorwasserstoff) ist die Beseitigung von Chlorid auf Grund der erhöhten Konzentration im Endprodukt erschwert. Daher wurde die basisch initiierte Ringspaltung bevorzugt und entsprechend ausgearbeitet.

Eine 70 gew.-%ige wässrige Caprolactam-Lösung wird mit der äquimolaren Menge Natronlauge (25 %ig) neunzig Minuten rückflusiert (CEL 0611-0164). Die Ringöffnung ist in dieser Zeit erfolgreich abgelaufen. Der Nachweis erfolgte über Dünnschichtchromatographie des neutralisierten Produktes in Methanol/ Wasser (9 : 1).

Caprolactam-Ringöffnung im CLDS Abwasser

In ersten Ansatz mit CLDS Abwasser wurde die Konzentration an Caprolactam durch Zugabe von frischem Caprolactam etwa auf die Konzentration, welche bei der Ringspaltung mit Salzsäure eingesetzt wurde (32,5 gew.-%), eingestellt, bevor die Ringöffnung mit der äquimolaren Menge an Natriumhydroxid-Plätzchen erfolgreich durchgeführt wurde (CEL 0711-0202).

Da allerdings im Anschluss wiederum eine Verdünnung auf nahezu die Anfangskonzentration erfolgt ist, wurde nachfolgend auf die Zusatzmenge Caprolactam verzichtet und die erforderliche Menge Natronlauge in Form einer 50 ew.-%igen Lösung zugegeben (CEL 0801-0001). Der Verlauf der Herstellung Tri-aminocapronsäure-triazin zeigt, dass ein CLDS Abwasser mit 14 Gew.-% Caprolactam problemlos gespalten werden kann.

Um eine analytisch genauere Kontrollmöglichkeit als Dünnschichtchromatographie nutzen zu können, wurden IR-Spektren vom CLDS Trennwasser und einer 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz Lösung verglichen (Abb. 6). Die Spektren zeigen, dass die Amidbande des Caprolactam bei einer Wellenzahl von ca. 1620 cm^{-1} verschwindet und sich dafür Carboxylat- und Ammoniumbanden bei 1400 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} ausbilden. Für die Beurteilung, wie weit die Ringspaltung fortgeschritten ist, eignet sich die Bande bei 1620 cm^{-1} gut, da Carbonylbanden sehr intensiv sind und somit zu erwarten ist, dass auch bei kleinen Mengen nicht gespaltenem Caprolactam das Signal noch sichtbar ist und keine eindeutige Verschiebung zu 1660 cm^{-1} zu beobachten sein wird.

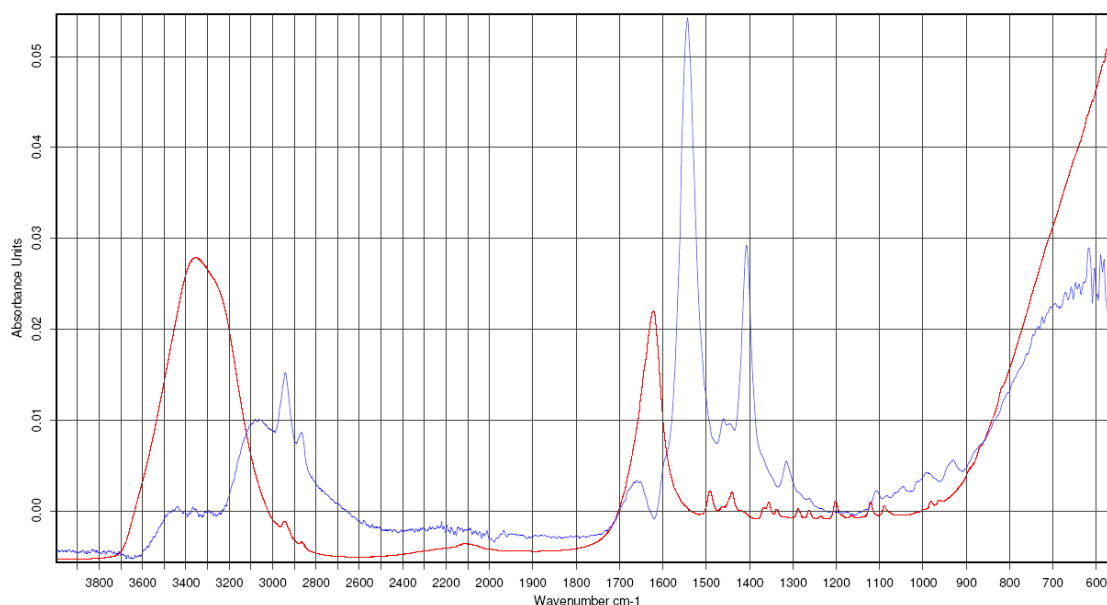


Abb. 6 IR-Spektrum einer wässrigen 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz-Lösung (blau) im Vergleich zum CLDS Abwasser.

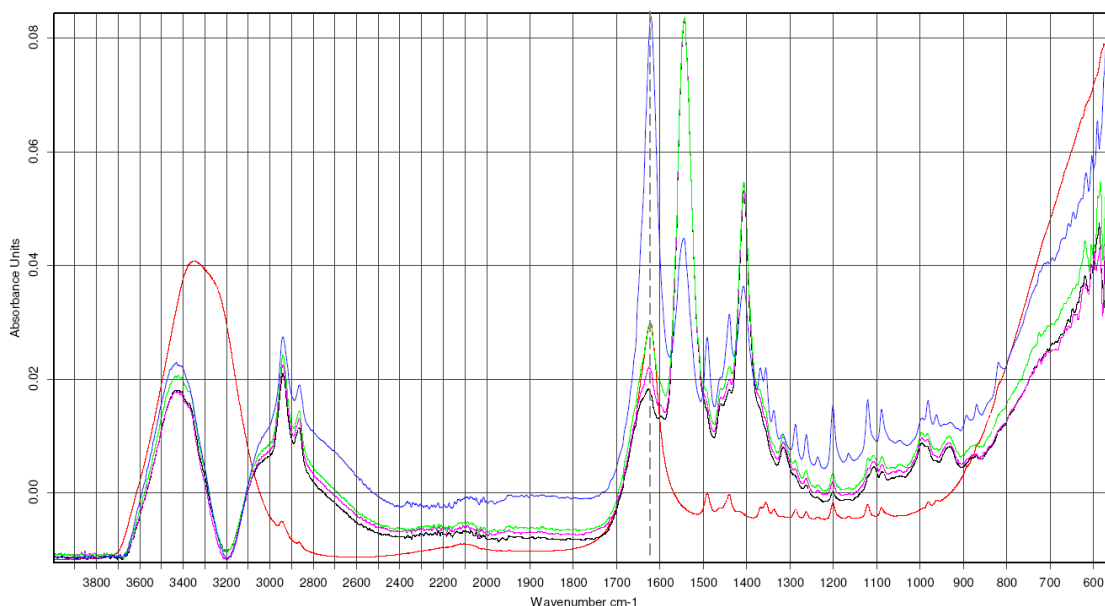


Abb. 7 IR-Spektren der Ringspaltung in Ansatz CEL 0805-0127b in Abhängigkeit der Zeit: Sofort nach Zugabe der Natronlauge (blau), nach zwei (grün), nach drei (pink) und nach vier (schwarz) Stunden Nachreaktionszeit und im Vergleich zum CLDS Abwasser (rot). Die grau gestrichelte Linie zeigt das Maximum der Caprolactam-Carbonylbande an.

In Ansatz CEL 0806-0127b wurde die Ringöffnung im CLDS Abwasser (28.04.2008; 12,6 gew.-% Caprolactam) mit 1,04 eq einer 50 gew.-%igen Natronlauge durchgeführt (siehe Abb. 7). Die IR-Spektren zeigen wie in Abhängigkeit der Zeit das Signal bei der Wellenzahl von 1620 cm^{-1} abnimmt. Nach drei und nach vier Stunden ist die Bande bei 1660 cm^{-1} sichtbar. Die Spaltung des Caprolactam-Ringes, ist zwar weit fortgeschritten, aber noch nicht quantitativ erfolgt. Ein Überschuss von 4 mol-% Natriumhydroxid bezogen auf Caprolactam ist bei einer Temperatur von 92 °C und einer Zeit von vier Stunden nicht ausreichend.

Aus diesem Grund wurde mit Ansatz CEL 0805-0103 die Temperaturabhängigkeit der Ringöffnung im CLDS Abwasser (28.04.2008; 12,6 gew.-% Caprolactam) mit 1,15 eq Natronlauge (50 gew.-%) durch Umsetzung bei 85 °C und 95 °C untersucht. Die Spektren zeigen, dass nach drei Stunden bei 85 °C noch ein deutlicher Anteil Caprolactam vorhanden ist (Abb. 8 oben) und auch bei 95 °C ist das Peakmaximum bei 1620 cm^{-1} noch sichtbar auch wenn gleichzeitig das Maximum bei 1660 cm^{-1} zu sehen ist (Abb. 8 unten).

Verbesserung der Abwassersituation bei der
Herstellung von Caprolactamdisulfid



Der Caprolactam-Gehalt in der Lösung zur Ringöffnung ist in den beiden zuvor beschriebenen Anätzen (CEL 0806-0127b und CEL 0805-0103) auf ~11,5 gew.-% gesunken und konnte weder mit vier noch mit fünfzehn Prozent Überschuss an Natriumhydroxid quantitativ gespalten werden.

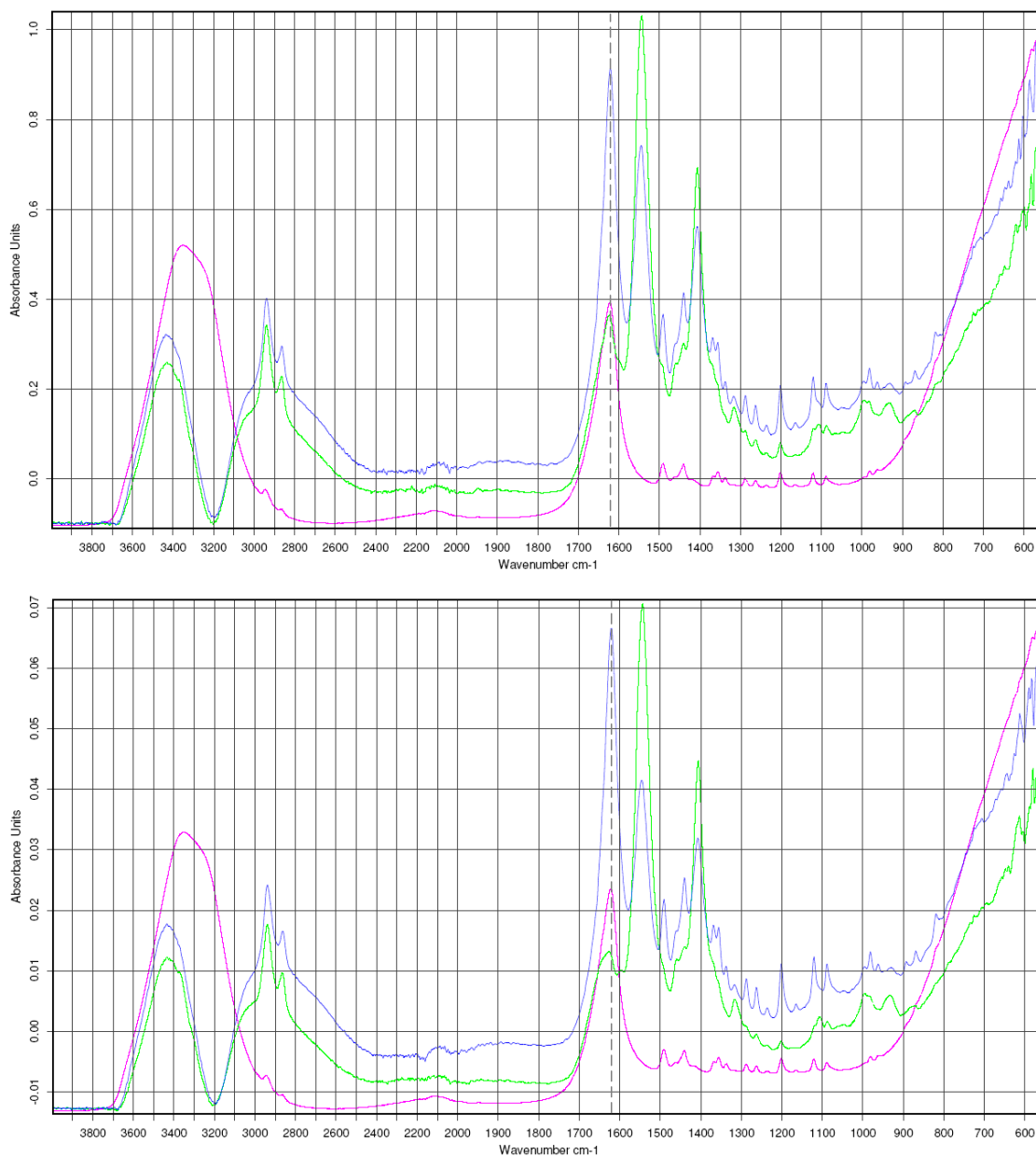


Abb. 8 IR-Spektren der Ringspaltung bei 85 °C (oben) und 95 °C (unten), bei Reaktionsstart (blau) und nach drei Stunden (grün) im Vergleich zum Ausgangsmaterial CLDS Abwasser (pink). Die grau gestrichelte Linie zeigt das Maximum der Caprolactam-Carbonylbande an.

Da in der Produktion standardmäßig 25 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt wird, erfolgt die Optimierung des benötigten Überschusses zur Ringspaltung des Caprolactams im CLDS Abwassers im Anschluss mit dieser Konzentration.

In einem ersten Ansatz wird das CLDS Abwasser (28.04.2008; 12,6 gew.-% Caprolactam) mit dem gleichen Überschuss wie in Versuch CEL 0806-0127b durchgeführt. Überraschenderweise zeigt das IR-Spektrum auch nach vier Stunden bei 92 °C keine einsetzende Öffnung des Caprolactam-Ringes (Abb. 9 oben). Der Caprolactam-Gehalt liegt in der Reaktionslösung nochmals einen Prozentpunkt tiefer (bei 10,5 gew.-%) als bei der Ringspaltung mit 50 gew.-%iger Natronlauge.

Nach Zugabe der gleichen Menge Natronlauge (25 gew.-%ig) und weiteren vier Stunden, ist eine weit vorangeschrittene, wenn auch nicht quantitative Ringspaltung zu beobachten (Abb. 9 unten). Die Beobachtung, dass bei Verwendung der weniger konzentrierten Natronlauge mit 1,03 eq keine Ringöffnung zu beobachten ist, wurde durch Ansatz CEL 0808-0163 bestätigt.

Es zeigt sich hiermit, dass die Ringöffnung sowohl von der Konzentration Caprolactam als auch von der Natriumhydroxidmenge abhängig ist. Bei einer Konzentration von 11,5 gew.-% Caprolactam und 4,2 gew.-% Natronlauge, was einem Überschuss Natriumhydroxid von 3 % entspricht, ist die Ringöffnung nahezu quantitativ verlaufen während bei gleichem Überschuss Natriumhydroxid, aber geringerer Caprolactam-Konzentration (10,6 gew.-%) fast keine Umsetzung festzustellen war. Wird allerdings der Überschuss Natronlauge auf 206 % erhöht, ist die Spaltung des Ringes möglich.

Um eine erfolgreiche Ringöffnung zu erreichen muss für jede Caprolactam-Konzentration der notwendige Überschuss Natriumhydroxid ermittelt werden. Je geringer die Menge Caprolactam ist, desto mehr Natronlauge wird benötigt.

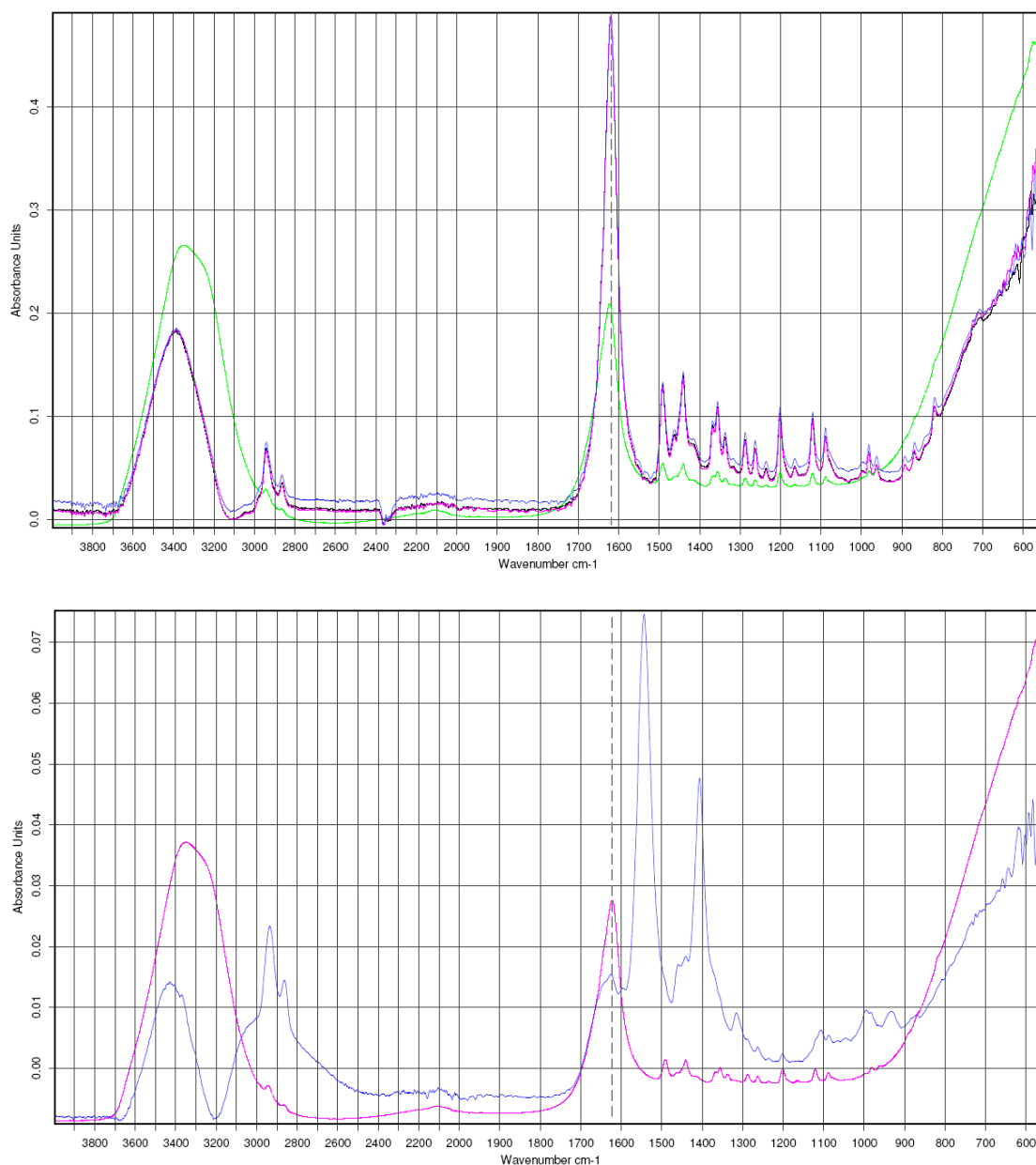


Abb. 9 IR-Spektren der Ringöffnung von Caprolactam mit 1,03 eq Natronlauge (25 gew.-%) in Abhängigkeit der Zeit (oben): nach zwei (blau), drei (pink) und vier (schwarz) Stunden Nachreaktionszeit im Vergleich zum CLDS Abwasser (grün). Unten ist das IR-Spektren nach erneuter Zugabe der Natronlauge und weiteren vier Stunden Reaktionszeit (blau) im Vergleich zum Abwasser (pink) dargestellt. Die grau gestrichelte Linie zeigt das Maximum der Caprolactam-Carbonylbande an.

Mit dem CLDS Abwasser (24.07.2008, 13,4 gew.-% Caprolactam) wird in Ansatz CEL 0808-0170 eine Spaltung des Caprolactam-Ringes systematisch untersucht. Hierzu werden 1,03 eq Natriumhydroxid (25 gew.-%) zugesetzt und drei Stunden auf 95 °C erwärmt (4,1 gew.-% NaOH und 11,2 gew.-% Caprolactam in der Reaktionslösung). Im Anschluss wird IR-spektroskopisch die Ringöffnung analysiert. Ist die Ringöffnung nicht oder nur unvollständig erfolgt werden zusätzlich 10 % der Ausgangsmenge zugegeben und erneut drei Stunden bei 95 °C reagieren gelassen (Abb. 10). Dieser Vorgang wird so häufig wiederholt, bis eine quantitative Ringöffnung vorliegt. Aus Abb. 10 ist zu ersehen, dass ein Überschuss von 1,24 eq benötigt wird, um eine vollständige Ringspaltung zu erreichen.

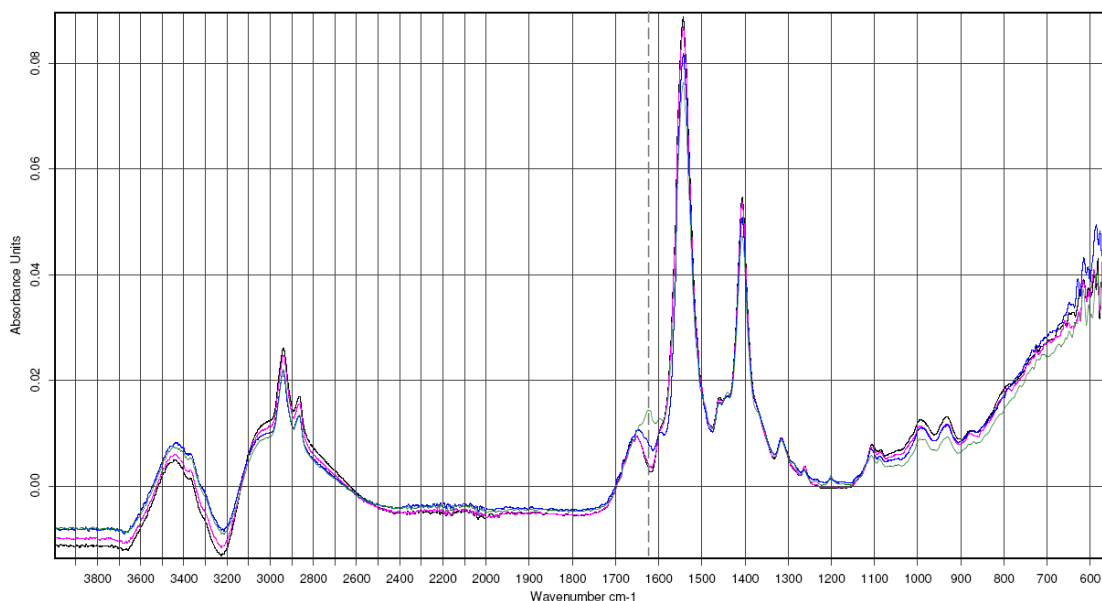


Abb. 10 IR-Spektren einer Ringöffnung mit 25 %-igen Natronlauge in Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente (CEL 0808-0170): grün: 1,03 eq; pink: 1,13 eq; blau: 1,24 eq und schwarz: 1,34 eq.

3.1.3 Fazit Ringspaltung

Die Spaltung des Caprolactam Ringes erfolgt bevorzugt auf dem basisch katalysierten Syntheseweg, da so einerseits die Überführung des Aminocapronsäure-Hydrochlorides in das Natriumsalz entfällt und andererseits die Befreiung des Endproduktes Tri-aminocapronsäure-triazin von Chlorid-Ionen auf Grund der geringeren Mengen vereinfacht wird.

Die Ringöffnung zeigt eine Abhängigkeit von der vorliegenden Konzentration (Caprolactam/Natronlauge) und daraus resultierend des benötigten Überschusses an Natriumhydroxid. Erfolgt bei einer ca. 14 gew.-%igen Caprolactam-Lösung die Ringspaltung mit einer 50 %-igen Natronlauge reichen bei 95 °C 1,05 eq zur Ringöffnung. Im Falle des Einsatzes von 25 gew.-%iger Natriumhydroxid Lösung werden hingegen 1,25 eq benötigt.

3.2 Verfahrensvarianten

Bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Ringspaltung handelt es sich um die notwendige Vorstufe für die Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin (TACT). In diesem Kapitel wird das 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz aus kommerziell verfügbaren Caprolactam (frisch) gewonnen. In seinen beiden Unterkapiteln werden die unterschiedlichen Verfahrensmöglichkeiten „Vorlegen von Cyanurchlorid“ und „Vorlegen von Aminocapronsäure“ vorgestellt.

Ein allgemeiner Hinweis sei an dieser Stelle eingefügt, der für alle Umsetzungen von Aminocapronsäure-Natriumsalz mit Cyanurchlorid seine Gültigkeit hat. Cyanurchlorid von der Degussa ist um die Rieselfähigkeit zu erhalten mit 0,1 – 0,3 gew.-% hydrophobierter Kieselsäure versetzt. Diese muss vor der Ausfällung des Tri-aminocapronsäure-triazins abfiltriert werden, da ansonsten keine klare wässrige Lösung für anwendungstechnische Untersuchungen erhalten wird.

3.2.1 Vorlegen von Cyanurchlorid

Zu Beginn der Entwicklung wurde auf in der Literatur beschriebene Syntheseverfahren zurückgegriffen, wie beispielsweise der im US-Patent US 4402907 aufgezeigte Weg. Hiernach wird eine wässrige Lösung Cyanurchlorid (97 mol-%) bei knapp über dem Gefrierpunkt von Wasser vorgelegt und zunächst ein Drittel der Aminocaprönsäure-Natriumsalz Lösung innerhalb von 90 Minuten zugegeben. Die restliche Lösung wird dann in 30 Minuten hinzugefügt und zwei Stunden bei Raumtemperatur und drei Stunden am Rückfluss nachreagieren gelassen. Während der Rückfluss-Phase muss der pH-Wert auf pH = 10 - 11 gehalten werden, damit teilumgesetztes Produkt nicht ausfällt. Im Anschluss an die Nachreaktionszeit wird die Reaktionslösung filtriert. Durch Verdünnung der Reaktionslösung und Absenken des pH-Wertes auf pH = 4 - 5 wird am Ende der Reaktion das Produkt als voluminöser Niederschlag ausgefällt, der sich sehr schlecht filtrieren lässt. Die ersten Versuche CEL 0609-0133, CEL 06011-0154 und CEL 0611-0165 waren so schlecht filtrierbar, dass das getrocknete Produkt nur mittels IR-Spektroskopie und/ oder Elementaranalyse analysiert wurde. Stellvertretend ist in Abb. 11 das IR-Spektrum von Versuch CEL 0611-0154 dargestellt. Im Vergleich des Spektrums aus diesem Versuch mit dem Spektrum von Irgacor L 190 werden Banden bei 990 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} sichtbar. Auf Grund der deutlich unterschiedlichen IR-Spektren ist davon auszugehen, dass kein reines Produkt erhalten wurde.

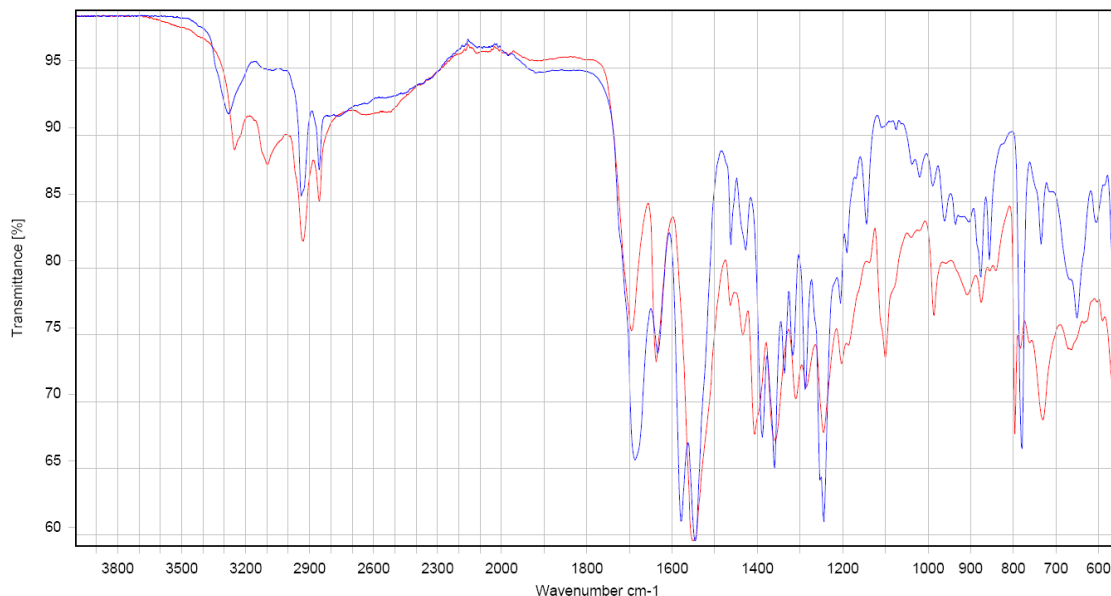


Abb. 11 IR-Spektrum von Irgacor L 190 (blau) und CEL 0611-0154 (rot).

Ansatz CEL 0611-0164 wurde nach der gleichen Vorschrift umgesetzt jedoch bei Temperaturen um 75 °C ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag war deutlich besser filtrierbar und ein Vergleich des IR-Spektrums mit Irgacor L 190 (siehe Abb. 12) zeigt eine bessere Übereinstimmung als bei den vorherigen Ansätzen. Das bedeutet, dass durch die Fällung bei höherer Temperatur das Produkt weniger Einschlüsse enthält oder das sich das Produkt in dem körnigeren Zustand besser reinigen lässt.

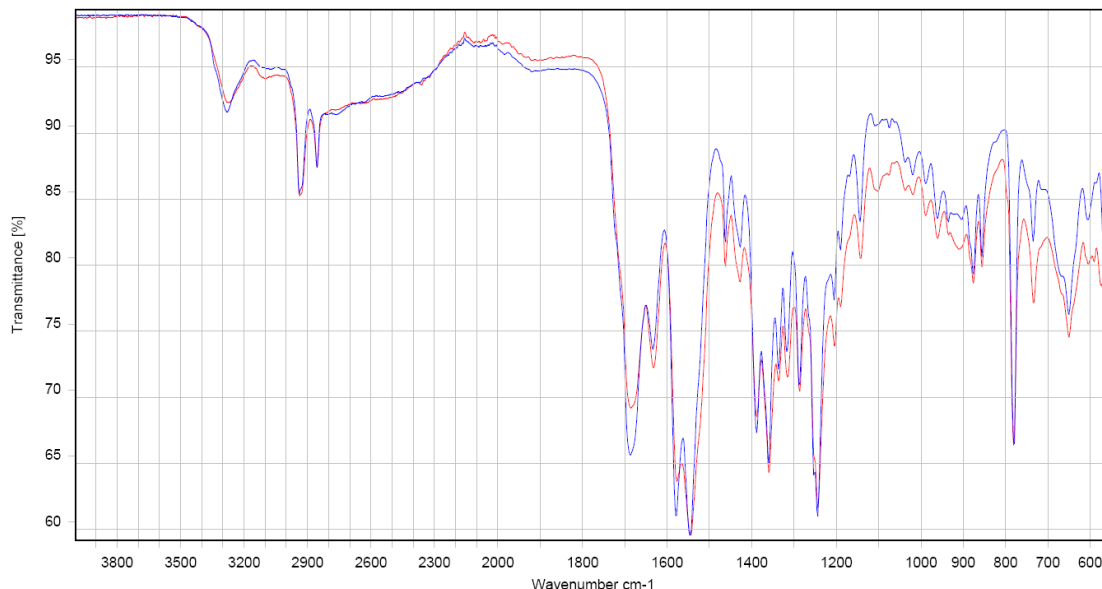


Abb. 12 IR-Spektren von Irgacor L 190 (blau) im Vergleich zu CEL 0611-0164 (rot).

Da die Reaktionsführung insgesamt noch nicht zufriedenstellend verlaufen ist und produktionstechnische Beschränkungen am Standort Mannheim anzutreffen sind, wurden Änderungen in der Herstellvorschrift vorgenommen, auf die nachfolgend näher eingegangen wird.

In den vorhandenen Produktionsanlagen besteht nicht die Möglichkeit den Inhalt eines Reaktors auf nahezu Null Grad Celsius abzukühlen, so dass in den Ansätzen CEL 0707-0109 (3 mol-% Überschuss Caprolactam), CEL 0708-0123 (33 mol-% Überschuss Caprolactam) und CEL 0709-0151 (100 mol-% Überschuss Caprolactam) eine Suspension aus Cyanurchlorid in Wasser bei 20 °C vorgelegt wurde.

Die Reaktionsführung an sich entsprach den vorherigen Versuchen: Zu einer Vorlage von Cyanurchlorid in Wasser wurde langsam die wässrige Lösung 6-Aminocaprönsäure-Natriumsalz gegeben. Im Anschluss wird je 90 Minuten bei 45 °C und 95 °C reagieren gelassen. Nach Filtration wurde das Produkt durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 90 °C als grobflockiger Niederschlag ausgefällt und isoliert.

Die besten Ergebnisse wurden mit 100 mol-% Überschuss Caprolactam erhalten (CEL 0709-0151) Dennoch zeigt das DSC-Spektrum (Abb. 13) eine große Anzahl an Signalen, die auf Reaktionszwischenprodukte, Nebenprodukte und nicht vollständig entfernte Edukte sowie Lösungsmittel zurückzuführen sind.

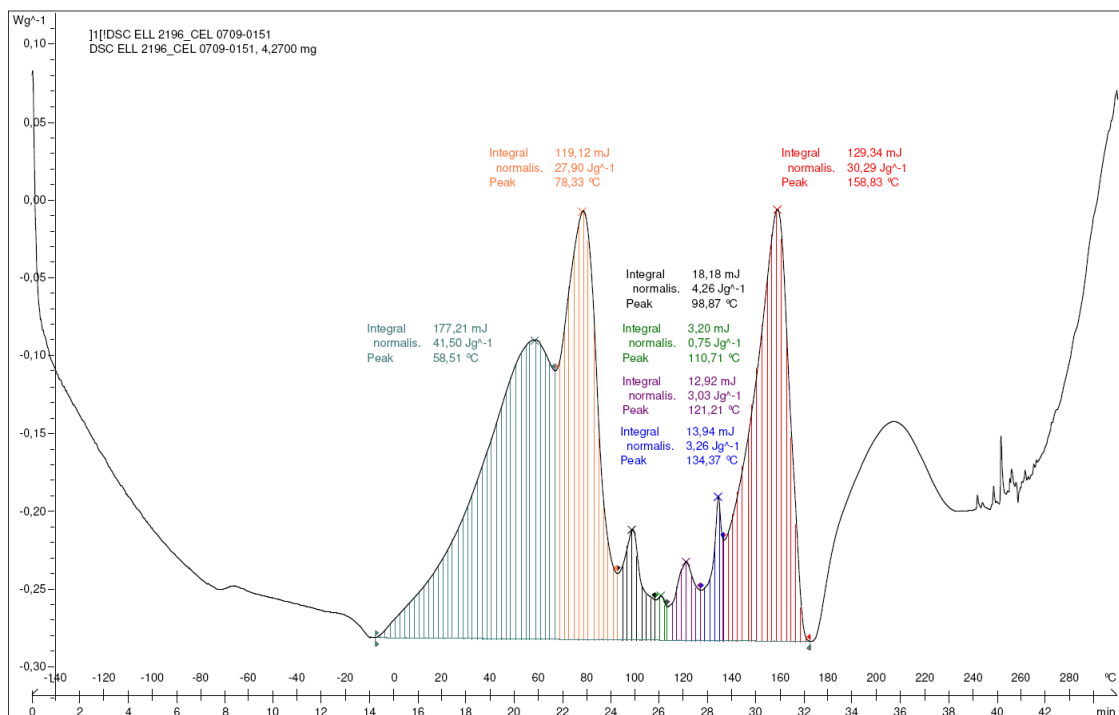


Abb. 13 DSC-Kurve des Produktes CEL 0709-0151.

Die deutlichen Verunreinigungen im Produkt lassen darauf schließen, dass die (Teil-)Hydrolyse von Cyanurchlorid bei 20 °C merklich einsetzt und so ein Gemisch auch Cyanursäure (Zersetzung > 320 °C), nicht umgesetzter Aminocapronsäure (Schmelzpunkt: 202 °C), TACT (Schmelzpunkt: ~ 185 °C), Ammelindihexansäure, Ammelidmonohexansäure und möglicherweise entstehendem Polyamid vorliegt.

3.2.2 Vorlegen von Aminocaprinsäure

Das vorangegangene Kapitel lässt den Schluss zu, dass das Cyanurchlorid bei einer Starttemperatur von 20 °C in Wasser nicht stabil ist, so dass es zu einer teilweisen und/ oder vollständigen Hydrolyse des Ausgangsstoffes Cyanurchlorid kommt.

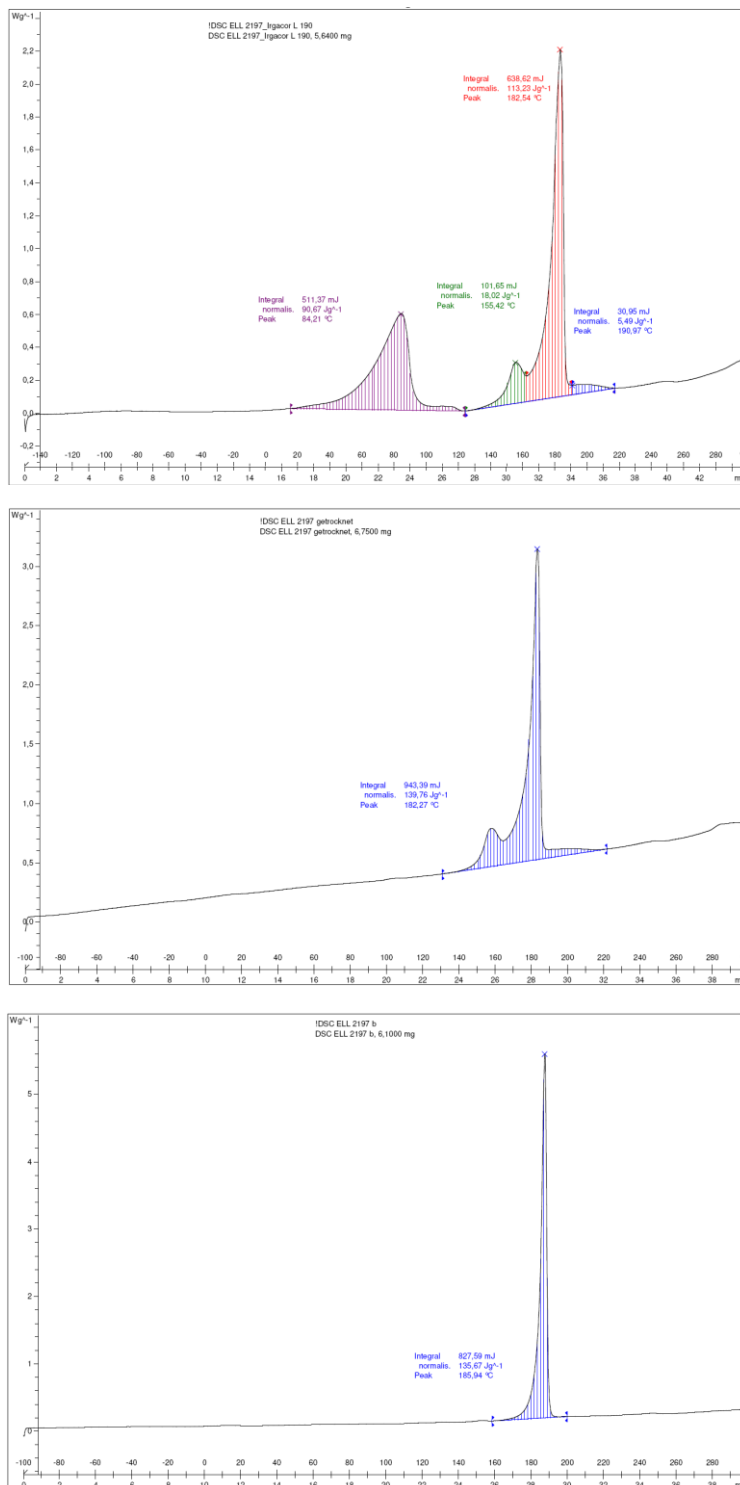
Zusätzlich ist die Reaktivität der einzelnen Chloratome im Cyanurchlorid von bestimmten Reaktionsbedingungen wie Temperatur und pH-Wert abhängig. Diese Abhängigkeit sollte bei der Umsetzung zu Tri-aminocaprinsäure-triazin von untergeordneter Bedeutung sein, da die Substituenten sich nicht unterscheiden. Vernachlässigt werden dürfen die Temperatur und der pH-Wert dennoch nicht, weil verhindert werden muss, dass ein teilsubstituiertes Produkt ausfällt und nicht weiter abreagieren kann.

Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die Synthese in umgekehrter Reihenfolge - Vorlegen der Aminocaprinsäure-Natriumsalz-Lösung und Zugabe von Cyanurchlorid - beschrieben. Zusätzlich wird analog zum letzten Ansatz (CEL 0709-0151) das Natriumsalz im Überschuss eingesetzt. So ist die Gefahr der Hydrolyse reduziert, da einerseits keine wässrige Suspension hergestellt wird und andererseits das erste Chlorid sofort mit Aminohexansäure-Natriumsalz abreagieren kann, woraufhin die Reaktivität der verbleibenden Chlorid-Gruppen abnimmt.

In Ansatz CEL 0709-0152, wurde zu einer Vorlage Aminocaprinsäure-Natriumsalz (6 eq) in Wasser bei 20 °C portionsweise Cyanurchlorid gegeben, wobei die Temperatur der Reaktionslösung bis auf 40 °C angestiegen ist. Im Anschluss wurde bei 45° C die Natronlauge zugegeben und jeweils 90 Minuten bei dieser Temperatur und 95 °C reagiert. Die Fällungsprozedur entsprach der des vorherigen Ansatzes (CEL 0709-0151).

Ein Vergleich des DSC-Spektrums aus diesem Ansatz mit dem des vorherigen Versuches zeigt eine deutliche Verbesserung durch die Veränderung der Reihenfolge (Abb. 13 und Abb. 14 oben). Dennoch ist das Produkt nicht sauber. Im oberen Spektrum stammt das Signal bei 84,21 °C von Wasser, was durch eine Messung des erneut getrockneten Materials bewiesen werden konnte (Abb. 14 Mitte).

Abb. 14 DSC-Spektren der Produkte CEL 0709-0152 nach der Synthese (Oben), nach nochmaliger Trocknung (Mitte) und nach Aufreinigung (Unten).



Durch Dispersion des Produktes in der zehnfachen Menge Wasser kann das Produkt aus CEL 0709-0152 jedoch aufgereinigt werden (Abb. 14 unten). Ein Vergleich des Peakmaximums nach Aufreinigung (185,9 °C) mit dem, wie es das getrocknete Irgacor L 190 (185,1 °C) ergibt, zeigt, dass die DSC-Spektren im Rahmen der DSC-Genauigkeit identisch sind.

Eine quantitative Aussage über die Reinheit kann anhand der DSC-Aufnahmen nicht getroffen werden. Hierzu wurde eine HPLC-Methode entwickelt, welche in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Methanol durchgeführt wird. An diese Stelle sei noch einmal zu daran erinnert, dass die Methode im Laufe des Projektes weiterentwickelt wurde und es daher zu unterschiedlichen Retentionszeiten und prozentualen Zusammensetzungen einer Probe kommen kann.

Die Auswertung der Fläche ergibt beim Ciba Produkt Irgacor L 190 eine Reinheit von 98,6 % (Abb. 15 rechts) und eine von 97 % für die Eigenproduktion (Abb. 15 links).

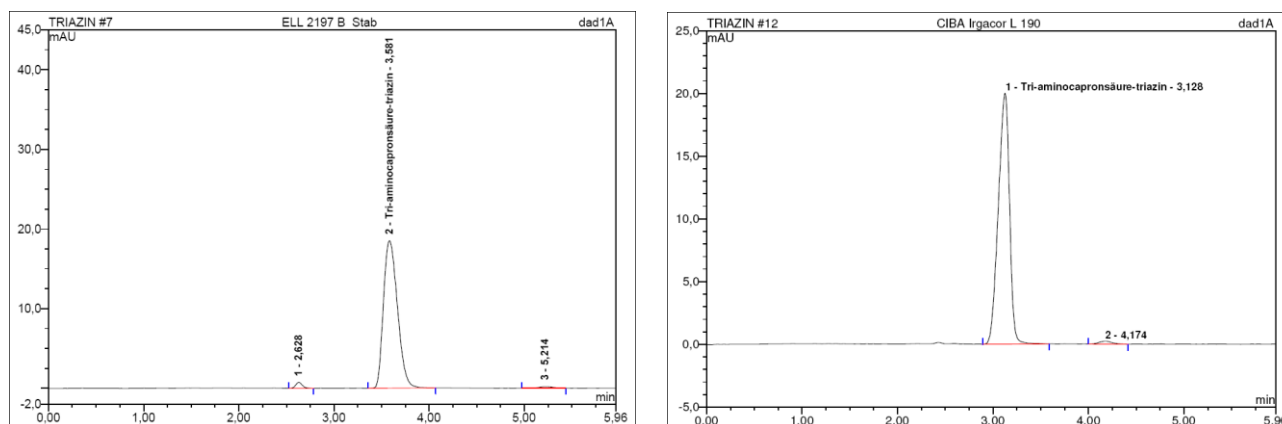


Abb. 15 HPL-Chromatogramme von Produkt CEL 0709-0152 (links) und Irgacor L 190 (rechts) nach der alten Methode gemessen.

Das Ergebnis konnte durch Ansatz CEL 0711-0188 bei dem die Natronlauge menge nicht zu Beginn der Aufheizphase auf 45 °C sondern erst nach den 90 Minuten Reaktionszeit bei dieser Temperatur zugegeben wurde, bestätigt werden. Die Reaktion verlief identisch, so dass auch dieses Produkt Nebenprodukte im DSC-Spektrum aufweist, die durch Dispersion

in Wasser entfernt werden konnten. Die HPLC-Auswertung des aufgereinigten Produktes gibt keinen Hinweis darauf, ob die Zugabe der Natronlauge zu Beginn der Reaktion bei 45 °C oder nach dieser Temperaturstufe zu bevorzugen ist. Die autokatalytische Wirkung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs zur Hydrolyse von Cyanurchlorid sollte aber Bedacht werden, so dass ein Abfangen entweder durch 6-Aminocaprönsäure-Natriumsalz oder durch Natronlauge gewährleistet sein sollte. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche können Tabelle 3 entnommen werden.

Einfluss des Verhältnisses Caprolactam zu Cyanurchlorid

Die oben beschriebenen Versuche sind mit sechs Äquivalenten Überschuss Caprolactam pro Cyanurchlorid (also 100 % Überschuss) durchgeführt worden. Im letzten Ansatz wurde der Überschuss verringert und die Wassermenge herabgesetzt (CEL 0711-0200). Bei diesem Ansatz kam es zu einer Viskositätssteigerung nach der Zugabe der Natronlauge, so dass der Ansatz zwischenzeitlich schwer rührfähig wurde. Diese Viskositätssteigerung könnte mit der Beobachtung in Zusammenhang stehen, dass bei den Versuchen CEL 0709-0152 und CEL 0709-0188 ein Temperaturanstieg bis auf 38 °C zu beobachten war und in CEL 0711-0200 die Temperatur bis auf 45 °C angestiegen ist. Temperaturen in dieser Größenordnung können unter Umständen zur Zweit- und Drittsubstitution führen, so dass sich die Löslichkeit des Produktes in Wasser verschlechtert und es zu Ausfällungen kommt. Nach Verdünnung mit Wasser und 90 Minuten Rührzeit bei 45 °C war die Mischung wieder blank. Die Reinheit des isolierten Endproduktes (ohne zusätzliche Aufreinigung) ist etwas schlechter als in den Umsetzungen mit 6 eq Caprolactam. Die Ergebnisse der HPLC sowie der DSC-Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Ergebnisse der Ansätze CEL 0709-0152, CEL 0711-0188 und CEL 0711-200 nach Aufreinigung im Vergleich. Angegeben sind die Flächenprozent aus der HPLC-Analytik, sowie die Peaktemperatur aus der DSC-Messung in °C.

	HPLC-Signal 1 [fl.-%]	TACT [fl.-%]	HPLC-Signal 3 [fl.-%]	DSC Peak [°C]
CEL 0709-0152-2b	1,9	97,0	1,1	185,9
CEL 0711-0188a	1,1	98,0	1,0	185,1
CEL 0711-0200a	2,6	95,7	1,6	184,1

Das Hauptinteresse der Rhein Chemie liegt auf dem Einsatz des CLDS Abwassers als Caprolactam-Lieferant, so dass das optimale Verhältnis von Caprolactam zu Cyanurchlorid nicht hier, sondern bei dem Einsatz des Abwassers näher eruiert wurde.

3.2.3 Fazit

Die Reaktionsführung „Vorlegen der Aminocaprinsäure-Natriumsalz-Lösung“ führt zu einer erheblichen Verbesserung und Stabilisierung des Verfahrens. Bei dieser Reaktionsführung steht dem Cyanurchlorid genügend Aminocaprinsäure-Natriumsalz zur Verfügung, um in die monosubstituierte Form überführt zu werden, welche gegen Hydrolyse stabilisiert ist.

In der umgekehrten Reihenfolge ist die Nebenreaktion Hydrolyse nicht vollständig auszuschließen, so dass das Endprodukt immer einen Anteil unerwünschter Nebenprodukte enthält.

3.3 Einsatz von CLDS Abwasser

Zum Produktportfolio der Rhein Chemie gehört der Schwefelspender CLDS (Caprolactamdisulfid), welcher aus Caprolactam und Chlorschwefel hergestellt wird. Dabei wird das Caprolactam im Überschuss eingesetzt, da es gleichzeitig als Säurefänger dient. Das Abwasser dieses Prozesses besteht aus Wasser, Caprolactam, Natriumchlorid und Spuren an Toluol bzw. Caprolactamdisulfid.

Wenn möglich soll dieses Abwasser als Rohstoff- und Lösungsmittel-Lieferant für das Verfahren zur Gewinnung von Tri-Aminocapronsäure-triazin dienen. Im Abwasser sind Schwebstoffe/ kleine Niederschlagsmengen enthalten, die durch Filtration vor der Spaltung des Caprolactam-Ringes abgetrennt werden.

Nachfolgend wird auf die Implementierung der Abwässer in das Verfahren zur Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin näher eingegangen.

3.3.1 Übertrag des Verfahrens

Zunächst wurde die im vorherigen Kapitel abschließend beschriebene Herstellvorschrift übernommen, nur das keine Lösung Caprolactam in Wasser angesetzt wurde, sondern das CLDS Abwasser (Charge 05-15234 Schnitt 60) zum Einsatz gekommen ist. Die Bestimmung des Caprolactamgehaltes im Abwasser über HPLC erfolgte bei diesem ersten Ansatz ohne Feinkalibrierung und lieferte 14 gew.-%. Dieses Ergebnis ist zusammen mit den anderen Analysedaten in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Ergebnisse der Analyse des CLDS Abwasser Charge 05-15234 Schnitt 60.

	Charge 05-15234 Schnitt 60	
Wassergehalt		75,4 gew.-%
Trockengehalt		24,6 gew.-%
Caprolactam	HPLC	14 gew.-%
	N-Elementaranalyse	12,6 gew.-%
	TGA	13,8 gew.-%
Natriumchlorid	TGA	10,5 gew.-%

In den ersten Versuchen ist die Caprolactam-Ringöffnung bei Konzentrationen von etwa 30 gew.-% durchgeführt worden. Um einen ersten Eindruck von der Verwertbarkeit des CLDS Abwassers in der Herstellung von Tri-aminocaprone-triazin (TACT) zu erlangen wurde die erste Ringöffnung bei gleicher Caprolactam-Konzentration durchgeführt. Als Grundlage für die Ansatzberechnung diente der Caprolactam-Gehalt, wie er über HPLC ermittelt worden ist.

Daher wurde für die Ringöffnung das Abwasser mit zusätzlichem Caprolactam aufkonzentriert (CEL 0711-0202), so dass nach der Spaltung des Caprolactam-Ringes eine ~39 gew.-% Lösung des Natriumsalzes vorlag. Da im Vergleichsansatz mit reinen Rohstoffen ein deutlicher Viskositätsanstieg zu verzeichnen war, wurde vor der Umsetzung mit Cyanurchlorid die Lösung auf ~19 gew.-% verdünnt. Der Überschuss Caprolactam betrug in diesem Ansatz 50 mol-%. Zunächst erfolgt die Zugabe von Cyanurchlorid zur Vorlage Aminocaprone-Natrium Salz, wobei die Lösung bis auf maximal 45 °C angestiegen ist. Im Anschluss wird bei 45 °C die Natronlauge, die zum Abfangen der freiwerdenden Salzsäure benötigt wird, zugegeben. Auch diesmal beginnt mit der Zugabe der Natronlauge die Fällung von weißem Feststoff, bis die Mischung fast nicht mehr rührfähig war. Im Verlauf einer halben Stunde wurde daraus wieder eine blanke Lösung. Im Anschluss wurde noch auf 95 °C erwärmt und ab Beginn der Aufheizphase für 90 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt wurde durch pH-Wert Absenkung mittels Schwefelsäure (25 gew.-%)

ausgefällt. Laut HPLC weist das Produkt einen Wirkstoffgehalt von 96,2 fl.-% auf, wobei die beiden Nebenkomponenten mit jeweils 1,8 fl.-% vertreten sind.

Die Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin aus CLDS Abwasser liefert vergleichbare Ergebnisse wie aus den Reinstoffen (Vergleich Tabelle 3), denn auch das DSC-Maximum liegt mit 184,9 °C im selben Bereich.

Portionsweise Zugabe der Natronlauge

Da im vorherigen Ansatz nach Zugabe der Natronlauge ein Anstieg der Viskosität zu beobachten war, wurde in den Versuchen CEL 0801-0001 und CEL 0802-0020 die Natronlauge in drei Portionen a) nach Zugabe des Cyanurchlorids und b) abwechselnd mit dem Cyanurchlorid zugegeben. In beiden Fällen trat eine Viskositätssteigerung auf, die eine Verdünnung der Reaktionslösung notwendig gemacht hat. Die Reinheiten der erhaltenen Endprodukte lagen mit über 97 fl.-% schon im Bereich des Benchmarks und das Peakmaximum in der DSC erfüllt die Anforderungen bereits (Tabelle 5).

Tabelle 5 Ergebnisse der Umsetzungen mit einmaliger Natronlauge-Zugabe. Angegeben sind die Flächenprozent der Nebenprodukte, sowie der Wirkstoffgehalt an TACT und die Temperatur, bei die DSC ihr Maximum erreicht hat.

	Nebenprodukte	TACT	DSC Peak
	[fl.-%]	[fl.-%]	[°C]
CEL 0801-0001	0	100	186,8
CEL 0802-0020	2,2	97,8	187,8

3.3.2 Änderung der Konzentration

Da die Ansätze in Kapitel 3.3.1 mit ca. 18 gew.-% Aminocapronsäure-Natriumsalz nach Zugabe des Cyanurchlorids und der Natronlauge einen Viskositätsanstieg bis zum Verlust

der Rührfähigkeit zur Folge hatten, wurde bei diesem Versuch die Änderungen durch eine Reaktionsführung in verdünnter Lösung (CEL 0805-0109) betrachtet. Hierzu wird die Aminocaprinsäure-Natriumsalz-Lösung bis auf 8,5 gew.-% verdünnt und das Cyanurchlorid portionsweise zugegeben, so dass die Temperatur nur bis auf maximal 30 °C angestiegen ist. Nach dem Erwärmen auf 45 °C und der Zugabe der Natronlauge dickte der Ansatz soweit an, dass er nur schwer rührfähig gewesen ist. Die Ausfällungen haben sich bis zum Ende der Nachreaktionszeit bei 45 °C aufgelöst und der Ansatz wurde bis zum Ende durchgeführt. Das Produkt weist laut HPLC einen Wirkstoffgehalt von 99,1 fl.-% auf und das DSC-Maximum liegt bei 184,2 °C.

Versuch CEL 0805-0109 zeigte eine leichte Verbesserung gegenüber den vorherigen Versuchen, die auf den weniger starken Anstieg der Temperatur bei Zugabe des Cyanurchlorids zurückgeführt wurden. Im nachfolgenden Kapitel wird daher näher auf die Optimierung der Zugabetemperatur Cyanurchlorid eingegangen.

3.3.3 Optimierung des Starttemperaturbereiches

Die Untersuchungen zum Arbeiten in weniger konzentrierten Reaktionslösungen (Kapitel 3.3.2) und der portionsweisen Zugabe der Natronlauge (Kapitel 3.3.1) haben zu keiner deutlichen Verbesserung des Viskositätsverhaltens nach der Cyanurchlorid- und/ oder Natronlauge-Zugabe geführt. Allerdings deutet sich an, dass das Phänomen des Viskositätsanstieges/ der Ausfällungen auf eine teilweise Substitution des zweiten und eventuell auch dritten Chloratoms zurückzuführen ist. Dieses Produkt fällt unter den vorliegenden Bedingungen aus und geht nachdem die frei gewordene Salzsäure neutralisiert worden ist wieder in Lösung.

In Erinnerung an die unterschiedlichen Reaktivitäten der Chloratome zur Substitution in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur, sollte durch eine Verringerung der Starttemperatur, genauer der maximal zu erreichenden Temperatur bei Cyanurchlorid-Zugabe, der Anstieg der Viskosität vermieden werden können.

In Ansatz CEL 0806-0134 wurde ein CLDS Abwasser verwendet, welches am 28.04.2008 abgefüllt wurde, und nach Feinkalibrierung (7 – 17 %) einen Caprolactam-Gehalt von 12,6 gew.-% aufwies. Nach der Ringspaltung des Caprolactams (100 mol-% Überschuss) mit 50 gew.-%iger Natronlauge wurde das Cyanurchlorid in Portionen zugegeben, so dass die Temperatur bis auf maximal 28 °C angestiegen ist. Im Anschluss an die Zufuhr der Natronlauge wurde die Reaktionsmischung auf 45 °C erwärmt, wobei es zur Ausbildung einer Trübung gekommen ist, der Ansatz aber dünnflüssig und sehr gut rührfähig geblieben ist. Die Reaktion wurde gewohnt beendet und lieferte ein Produkt mit einem Wirkstoffgehalt von 99,6 fl.-% in der HPLC und einen DSC-Maximum bei 185,6 °C.

Mit diesem Ansatz hat sich bestätigt, dass durch Reduzierung der maximal zu erreichenden Temperatur während der Cyanurchlorid-Zugabe der Anstieg der Viskosität verhindert werden kann.

3.3.4 Änderung der Temperaturführung

In den bisherigen Ansätzen haben sich die Reaktionszeiten ab Beginn der jeweiligen Aufheizphase bezogen. Das bedeutet, dass die Nachreaktionszeit bei 45 °C und 90 °C abhängig von der Ansatzgröße ist. Um eine einheitliche, gut handhabbare Herstellvorschrift zu erzielen, wurde untersucht, ob eine einstündige Nachreaktionszeit bei den jeweiligen Temperaturen ausreichend ist und im Gegenzug wurde die Aufheizphase einzeln betrachtet. In Ansatz CEL 0807-0145 wurde die Aminocaprinsäure-Natriumsalz-Lösung (100 mol-% Überschuss) vorgelegt und bei Temperaturen zwischen 19 - 23 °C das Cyanurchlorid zugegeben. Nach der Zugabe der Natronlauge wurde der Ansatz auf 45 °C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur nachreagiert. Im Anschluss wird die Reaktionstemperatur auf 90 °C erhöht und eine Stunde gehalten. Die Isolierung des Produktes erfolgte, durch Zugabe von 25 gew.-%iger Schwefelsäure und Filtration des ausgefallenen Niederschlages. Das Endprodukt liefert in der DSC ein scharfes Signal mit einem Peakmaximum bei 187,1 °C (Abb. 16 oben) und weist anhand der HPLC-Analyse einen Wirkstoffgehalt von 99,6 gew.-%

auf (Abb. 16 unten). Der endotherme Ausschlag in der DSC mit einem Maximum bei 92,7 °C stammt von Wasser wie in Kapitel 3.2.2 erläutert.

Die Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin ist über dieses Verfahren mit ausreichendem Wirkstoffgehalt möglich.

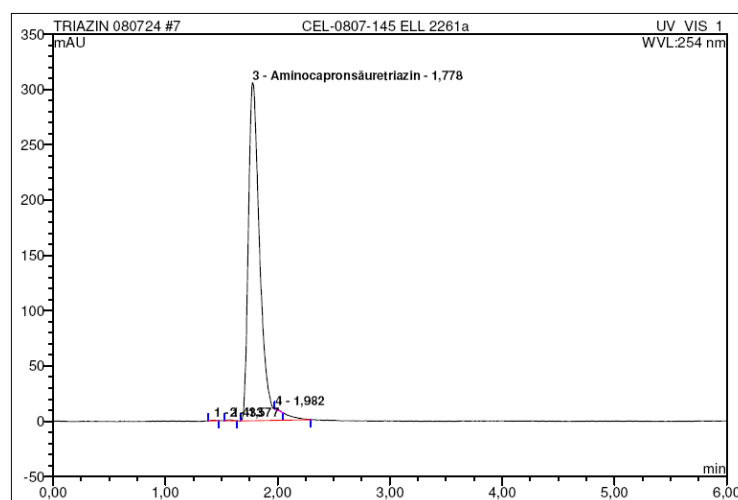
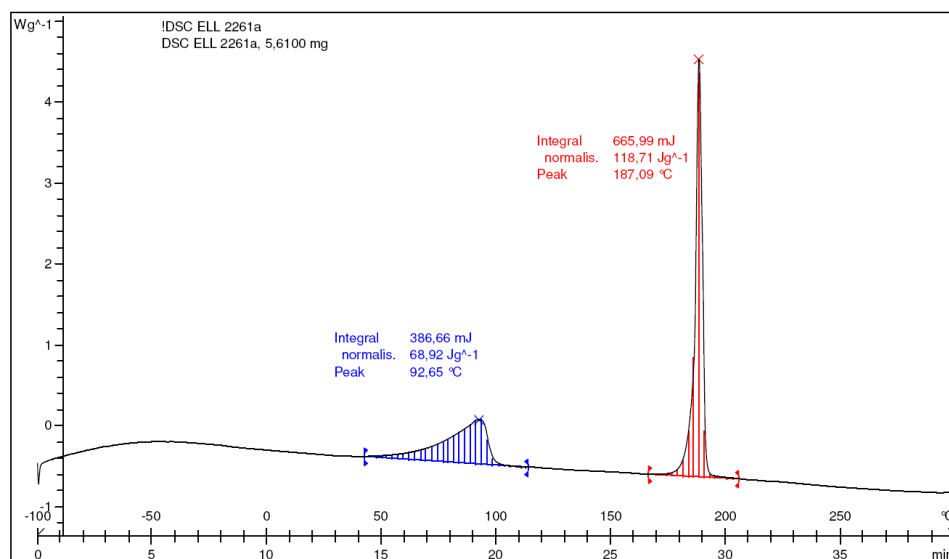


Abb. 16 DSC (oben) und HPLC (unten) der Umsetzung von 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz mit Cyanurchlorid mit vereinheitlichtem Temperaturprofil.

Im nächsten Abschnitt wird auf die Reduzierung des Überschusses Caprolactam von 100 mol-% auf 50 mol-% eingegangen.

3.3.5 Variation des Eduktverhältnis

Die in Kapitel 3.3.3 und 3.3.4 beschriebenen Versuche sind mit einem Überschuss von 100 mol-% Caprolactam durchgeführt werden. Es stellt sich die Frage, wie sich das Produkt verändert, wenn statt 100 mol-% Überschuss nur 50 mol-% eingesetzt werden.

Mit Versuch CEL 0807-0152 wurde der Ansatz CEL 0807-0145 wiederholt, wobei die eingesetzte Menge Caprolactam 4,5 eq anstelle von 6 eq beträgt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde dasselbe Abwasser (28.04.2008) mit 12,6 gew.-% Caprolactam eingesetzt. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden Versuche mit dem Abwasser vom 22.08.2008 (CEL 0810-0226; 14,1 gew.-% Caprolactam) und dem Abwasser vom 24.07.2008 (CEL 0812-0280; 13,4 gew.-% Caprolactam) durchgeführt.

Zur Übersicht sind in Tabelle 6 die Ergebnisse der Versuche mit 100 mol-% und 50 mol-% Caprolactam gegenübergestellt.

Tabelle 6 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit 50 mol-% (CEL 0807-0142 & -0145) und 100 mol-% (CEL 0807-0152 & -0226a1 & -0280) Überschuss an Caprolactam. Aufgeführt sind neben den eingesetzten Äquivalenten an Caprolactam der über HPLC ermittelte Wirkstoffgehalt der Trockensubstanz sowie die Nebenprodukte in Flächenprozent und die Lage des DSC-Maximums.

	Caprolactam [eq]	TACT [fl.-%]	Nebenprodukte [fl.-%]	DSC Peak [°C]
CEL 0807-0142	6	99,9	0,1	186,7
CEL 0807-0145	6	99,6	0,3	187,1
CEL 0807-0152	4,5	98,0	2,0	184,1
CEL 0810-0226a1	4,5	99,0	1,0	186,5
CEL 0812-0280c	4,5	99,2	0,8	186,6

Die Ergebnisse zeigen, dass der Wirkstoffgehalt bei Herstellung mit 100 mol-% oberhalb der
Reinheit mit 50 mol-% liegen.

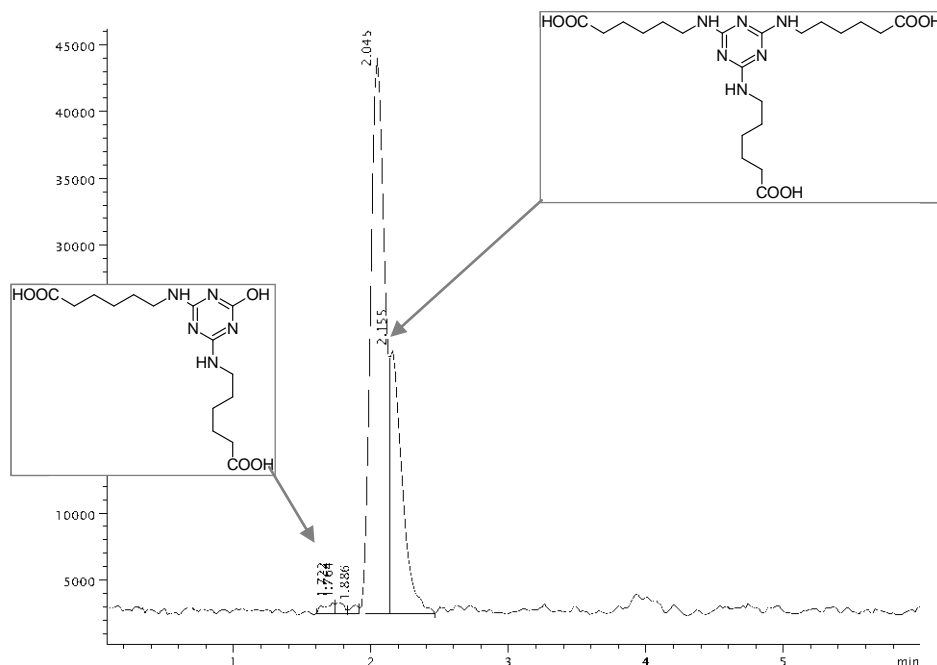
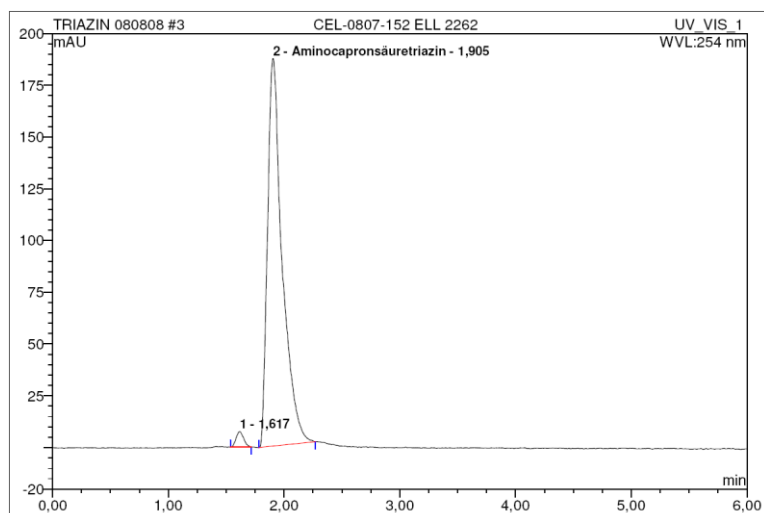


Abb. 17 HPLC-Spektrum sowie das Ionenflussdiagramm des Produktes CEL 0807—0152.

In Abb. 17 ist oben das HPLC-Spektrum und unten das Ionenflussdiagramm einer LC-MS Aufnahme von Produkt CEL 0807—0152 abgebildet. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass dort wo in der HPLC ein Signal detektiert wird im Ionenflussdiagramm der LC-MS-Messung eine Aufspaltung zu verzeichnen ist. Die Massenanalyse im LC-MS dokumentieren, dass das Hauptsignal eine molare Masse von 469,1 g/ mol aufweist und somit Tri-aminocaprone-triazin entspricht. Das kleine Signal vorne dran besitzt eine Masse von 356,0 g/ mol und somit Ammelindihexansäure ist.

3.3.6 Einmalige Natronlauge-Zugabe

Mit Blick auf die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ringspaltung in Abhängigkeit der Konzentration an Natronlauge und Caprolactam (siehe Kapitel 3.1.2 Basisch katalysierte Ringöffnung) wird zur Stabilisierung des Verfahrens untersucht, ob die für die gesamte Synthese notwendige Menge Natronlauge bereits zur Ringspaltung eingesetzt werden kann.

Hierzu wurden Versuche mit einem Abwasser mit 12,6 gew.-% Caprolactam (CEL 0808-0164; Abwasser vom 28.04.2008) und mit 13,4 gew.-% Caprolactam (CEL 0808-0175; Abwasser vom 24:07.2008) durchgeführt.

Zur Öffnung des Caprolactam-Ringes wurden 1,4 eq Natronlauge (25 gew.-%) zum Abwasser hinzugefügt und die Mischung für drei Stunden auf 92 °C erwärmt. Diese Aminocaprone-Natriumsalz-Lösung wird bei Raumtemperatur vorgelegt und das Cyanurchlorid portionsweise so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 25 °C anstieg. Im Anschluss erfolgte stufenweise die Erwärmung auf 45 °C und 90 °C und jeweils einer Reaktionszeit von einer Stunde bei der Temperatur. Zur Fällung des Produktes wurde bei 90 °C mittels 25 gew.-%iger Schwefelsäure ein pH-Wert zwischen pH 4 – 4,5 eingestellt und das Produkt heiß filtriert. Die charakteristischen Analyseergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet und zeigen, dass die Umsetzung erfolgreich verlaufen ist und die Produkte den Spezifikationswerten entsprechen.

Tabelle 7 Zusammenstellung der reproduzierten Ergebnisse einer Herstellung Tr-aminocaprinsäure-triazin, in der die Natronlauge bereits vollständig zur Ringspaltung eingesetzt wird. Angegeben sind Flächenprozent die Nebenprodukte und der Wirkstoffgehalt wie er mit HPLC bestimmt worden ist, sowie die Temperatur, bei der das DSC-Spektrum sein Maximum aufweist.

	Nebenprodukte [fl.-%]	TACT [fl.-%]	DSC Peak [°C]
CEL 0808-0164	0,8	99,2	184,6
CEL 0808-0175	0,5	99,5	186,0

CLDS Abwasser Analytik

Um CLDS als Rohstoff einzusetzen muss der Caprolactam-Gehalt bestimmt werden. Zu Beginn der Entwicklung einer Herstellvorschrift wurde der Caprolactam-Gehalt nach Kalibrierung über den gesamten Bereich ermittelt (z.B Charge 05-1234 Schnitt 60). Im Laufe der Arbeiten hat sich gezeigt, dass eine exakte Bestimmung der Caprolactam-Menge notwendig ist, um eine erfolgreiche Umsetzung gewährleisten zu können. Sind beispielsweise anstelle von 14 gew.-% Caprolactam nur 13 gew.-% Rohstoff im Abwasser vorhanden, sinkt der Überschuss von 50 mol-% auf 39 mol-% ab.

Aus diesem Grund wurde der Caprolactam-Gehalt in den verschiedenen Abwässern über HPLC nach einer Kalibrierung zwischen 7 – 17 % bestimmt. In

Tabelle 8 sind die Ergebnisse der eingesetzten Waschwässer nach Bestimmung des Caprolactam-Gehaltes über Feinkalibrierung aufgeführt. Bei dem Abwasser vom 28.04.2008 ist zur Verdeutlichung noch einmal die Caprolactam-Konzentration mit und ohne Feinkalibrierung angegeben.

Tabelle 8 Untersuchungsergebnisse verschiedener CLDS Abwässer bezüglich Caprolactam, Toluol und CLDS sowie der Chlorgehalt.

	Caprolactam [gew.-%]	Rhencoure S [gew.-%]	Toluol [ppm]	Cl-Gehalt [gew.-%]	
	8,7*	n.b.	n.b.	n.b.	
28.04.08	13,3	n.b.	n.b.	n.b.	QMA1 0810-1306
	12,6	n.b.	n.b.	n.b.	QMA1 0807-1000
	14,1	n.b.	n.b.	n.b.	QMA1 0807-0966
24.0708	14,1	4	24	n.b.	QMA1 0810-1306
	13,4	91	3	2,6	QMA1 0807-1019
06.08.08	14,1	9	935	3,1	QMA1 0808-1076
22.08.08	14,1	47	1091	3,1	QMA1 0808-1137

* Bestimmung des Caprolactam-Gehaltes mit Kalibrierung über dem gesamten Bereich.

Die Ergebnisse zeigen, dass im CLDS Abwasser etwa 13,5 gew-% Caprolactam enthalten sind, so dass der zu kalibrierende Bereich noch weiter eingeeengt werden könnte.

Das Endprodukt Tri-aminocapronsäure-triazin soll als wässriges Korrosionsschutzadditiv eingesetzt werden, so dass sowohl der Chlor- als auch der Toluolgehalt einiger Proben mit bestimmt wurden.

3.3.7 Fazit

Das CLDS Abwasser kann zur Produktion von Tri-aminocapronsäure-triazin verwendet werden.

Zur Spaltung des Ringes, zu der ein Überschuss an Caprolactam benötigt wird (siehe 3.1.2), kann die im Verlauf der gesamten Synthese benötigte Menge Natriumhydroxid eingesetzt werden, da die überschüssige Natronlauge während der Umsetzung mit Cyanurchlorid nicht störend wirkt. Auf diese Weise wird die Ringspaltung auch bei Konzentrationsschwankungen gesichert ablaufen.

Die Zugabetemperatur von Cyanurchlorid ist zwischen 20 – 25 °C zu wählen, damit unter den vorherrschenden basischen Bedingungen nur ein Chloratom substituiert wird und es zu keiner Ausfällung während der Aufheizphase auf 45 °C kommt.

Mit einem Überschuss von 100 mol-% Caprolactam wird ein Wirkstoffgehalt von ca. 99,5 fl-% erhalten, der etwa ein Prozent niedriger liegt, wenn nur 50 mol-% Caprolactam zum Einsatz kommen. Somit wird mit sechs Äquivalenten Caprolactam ein Produkt erhalten, welches im Wirkstoffgehalt dem Irgacor L 190 entspricht und mit nur viereinhalb Äquivalenten eines in der Größenordnung von Neuf 485.

3.4 Produktisolierung

Nach beendeter Reaktion wird das Produkt durch Einstellen des pH-Wertes ausgefällt. Tri-aminocaprone-triazin (TACT) ist im Gegensatz zu seinem Trinatriumsalz in Wasser unlöslich, so dass das gewünschte Produkt durch Absenken des pH-Wertes auf pH = 4 - 4,5 erhalten wird.

3.4.1 Fällung mit unterschiedlichen Säuren

Die Fällung des Produktes kann mit unterschiedlichen verdünnten Säuren (25 gew.-%) durchgeführt werden. Neben Salzsäure wurden Schwefel- und Essigsäure zur Absenkung des pH-Wertes auf pH = 4 - 4,5 eingesetzt.

Salzsäure

In Ansatz CEL 0711-0188 wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure bei einer Temperatur von 90 °C gefällt. Der Niederschlag war grobflockig und konnte gut isoliert werden. Auf

Grund des hohen Chlidgehaltes, den das Produkt nach Aufreinigung (Dispersion in der zehnfachen Menge Wasser für eine Stunde bei 50 °C) noch aufwies (0,69 %) und der Anforderung an das Produkt, einen Chlorgehalt kleiner 0,2 % im getrockneten Material aufzuweisen, wurde diese Säure als Fällungsmittel verworfen.

Verwendung von Schwefelsäure oder Essigsäure

In Ansatz CEL 0806-0134 wurde das Produkt vergleichend mit Essigsäure und Schwefelsäure (jeweils 25 gew.-%ig) ausgefällt. In beiden Fällen wurde ein gut filtrierbares Produkt erhalten, welches einen Wirkstoffgehalt von über 99,5 gew.-% aufweist. Die DSC-Messung zeigt jedoch, dass das mit Essigsäure gefällte Produkt noch Fällungsmittel enthält, was durch seinen charakteristischen Geruch bestätigt wird. Ferner hat das Produkt bei der Fällung mehr Chlorid-Ionen eingeschlossen, so dass der Chlorgehalt im mit Essigsäure gefällten Produkt mit 2,6 gew.-% mehr als das Zehnfache vom Schwefelsäure gefällten Produkt (Cl-Gehalt = 0,21 gew.-%) beträgt. Ob dieser Effekt rein auf das Fällungsmittel zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden, da erst zu einem späteren Zeitpunkt der Einfluss der Fällungsgeschwindigkeit bekannt wurde. Unabhängig davon, ob die Fällungsgeschwindigkeiten in beiden Ansätzen vergleichbar gewesen sind, spricht der Geruch gegen den Einsatz von Essigsäure, da eine hundertprozentige Auswaschung fast nicht zu erreichen ist.

Ebenfalls untersucht wurde der Einsatz von unverdünnter Schwefelsäure (98 gew.-%), da diese im Betrieb vorhanden ist. In Versuch CEL 0807-0145 wurde anstelle von 25 gew.-%iger Schwefelsäure bei 90 °C konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Die Neutralisation einer starken Base mit einer starken Säure verläuft exotherm. Da in diesem Fall zusätzlich in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels gearbeitet wurde, kam es zu einer schlagartigen Verdampfung des Wassers. Die Fällung mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen ist daher nicht praktikabel.

3.4.2 Variation der Fällungsgeschwindigkeit

In den Versuchen CEL 0810-0217, CEL 0809-0193 und CEL 0810-0203 wurde der Einfluss der Zugabegeschwindigkeit des Fällungsmittels Schwefelsäure untersucht. In den Ansätzen CEL 0809-0193 und CEL 0810-0203 wurden aus einer 6,7 gew.-%igen wässrigen Lösung Tri-aminocaprinsäure-triazin die Extrema „Zugabe innerhalb von ca. ca. 20 Minuten“ und „Zugabe in einem Guss“ gegenübergestellt. Dauerte die Fällung eine gute halbe Stunde zeigte die Reaktionsmischung eine hohe Viskosität und das Produkt musste über Nacht im Vakuum abgenutscht werden. Im Gegensatz dazu führt die einmalige Zugabe zu groben Kristallen, die sich sehr gut abfiltrieren ließen. Hiermit hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Zugabe des Fällungsmittels einen deutlichen Einfluss auf die Konsistenz/ den Feuchtegehalt des resultierenden Produktes ausübt.

Aus diesem Grund wurde mit CEL 0810-0217 eine Fällungsreihe mit unterschiedlichen Zugabezeiten der Schwefelsäure (20 Minuten, 10 Minuten, 5 Minuten und weniger als eine Minute) durchgeführt. Anhand der Versuche wurden die Veränderung des Trockengehaltes im Endprodukt über die Fällungsgeschwindigkeit dokumentiert. Auch hier zeigt sich, dass bei schneller Zugabe ein kristallines und gut filtrierbares Produkt erhalten wird. Aber schon durch die Zugabe über einen Zeitraum von fünf Minuten nimmt die Viskosität so stark zu, dass das Reaktionsgemisch nur schwer rühr- und filtrierbar ist. Bei einer weiter verzögerten Zugabe nimmt die Viskosität soweit zu, dass die Lösung fast nicht mehr rührfähig ist.

In Tabelle 9 sind die Trockengehalte der einzelnen Produkte aus Ansatz CEL 0809-0193 und CEL 0810-0217 aufgeführt, wie sie von der Nutsche kommend (ohne Trocknung) gemessen wurden.

Abschlussbericht

Verbesserung der Abwassersituation bei der Herstellung von
Caprolactamdisulfid



Tabelle 9 Ergebnisübersicht über die zeitabhängige Fällung von TACT und die erreichten Trockengehalte. Aus der Trockensubstanz werden zusätzlich chromatographisch der Wirkstoffgehalt bzw. der Gehalt an Nebenkomponenten in Flächenprozent, der Schmelzpeak über DSC sowie der Chlorgehalt in parts per million angegeben.

	Trocken- gehalt	Zugabezeit	Fällungs- konzentration	TACT	Neben- produkte	DSC-Peak	Chlor
	[gew.-%]	[min]	[gew.-%]	[fl.-%]	[fl.-%]	[°C]	[ppm]
CEL 0809-0193a	31,9	~ 20	6,7	n.b.	n.b.	186,2	
CEL 0809-0193b	84,8	~1	6,7	97,5	2,4	186,1	
CEL 0809-0193c	31,2	~ 20	6,2	n.b.	n.b.	184,5	
CEL 0809-0193d	84,2	~1	6,2	n.b.	n.b.	186,1	
CEL 0810-0217a	33,8	~20	6,7	99,0	1,0	187,0	1412
CEL 0810-0217b	33,4	~10	6,7	n.b.	n.b.	185,4	n.b.
CEL 0810-0217c	30,1	~5	6,7	n.b.	n.b.	185,3	n.b.
CEL 0810-0217d	82,3	~1	6,7	99,1	0,9	186,4	1593
CEL 0810-0226a1)	77,5	~1	9,8	98,5	1,1	185,8	1039
CEL 0810-0226a1^{1,2)}	76,8	~1	9,8	99,0	1,0	186,5	443
CEL 0810-0226c²⁾	77,9	~1	6,7	98,6	1,3	186,4	0

1) Waschen bis das Filtrat neutral.

2) 8 cm Nutschendurchmesser anstelle von 13 cm.

Tabelle 9 verdeutlicht, dass die einmalige Zugabe des Fällungsmittels zu Trockengehalten um 80 gew.-% führt, während ab einer Zugabe von fünf Minuten ein Absinken des Trockengehaltes auf ca. 32 gew.-% zu verzeichnen ist. Dieser verschlechtert sich, im Gegensatz zur Rührfähigkeit des Produktes, auch nicht weiter durch noch langsamere Zugabe.

Fällung bei verschiedenen Temperaturen

Nachdem sich gezeigt hat, dass die Fällungsgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Konsistenz der Reaktionsmischung vor der Filtration hat, sollte mit dem Ansatz CEL 0810-0210 untersucht werden, ob eine Fällung bei geringeren Temperaturen nicht doch möglich ist. So wurden Fällungen bei Raumtemperatur und bei 55 °C durchgeführt. Das Produkt nach Fällung bei Raumtemperatur ließ sich nur über Nacht filtrieren und besitzt einen Trockengehalt von 31 %, wobei auf Grund der langen Filtrationszeit dieser nicht viel aussagt. Der Niederschlag der bei 55 °C erhalten wurde, war besser zu filtrieren und weist einen Trockengehalt von 65 % auf.

Eine abschließende Aussage zur Fällungstemperatur gibt Ansatz CEL 0812-0280, in dem bei 90 °C sowie bei 70 °C und 50 °C im direkten Vergleich gearbeitet wurde. Die Ergebnisse der Fällungsreihe sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die Fällung bei 50 °C liefert einen voluminösen Niederschlag, der filtrierbar war, und einen Trockengehalt von 29,7 % aufweist. Zwanzig Grad Celsius höher ist der Niederschlag feinkörnig, gut filtrierbar und besitzt nach Filtration einen Trockengehalt von 60,6 %. Eine weitere Temperaturerhöhung auf die Standardtemperatur von 90 °C führt zu keinen anderen Auswirkungen bei der Filtration und einen um 7,3 % höheren Trockengehalt. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Fällungen bei unterschiedlichen Temperaturen aus Versuch CEL 0812-0280 zusammengefasst. Insgesamt beweisen die Versuche zusätzlich, dass der weniger Einschlüsse enthält, die schwer auswaschbar sind. Dies spiegelt sich in einem geringeren Chloridionengehalt und damit einhergehend in einer größeren benötigten Menge Waschwasser zur Neutralisation wider.

Abschlussbericht

Verbesserung der Abwassersituation bei der Herstellung von
Caprolactamdisulfid



Tabelle 10 Zusammenstellung der Ergebnisse nach Fällung bei unterschiedlichen Temperaturen. Angegeben sind neben den Fällungstemperaturen die Trockengehalte in Prozent, der Chlorgehalt der Trockensubstanz über RFA ermittelt in parts per Million, den Wirkstoffgehalt sowie die Nebenprodukte in Flächenprozent und den Schmelzpeak über DSC.

	Fällungs- temperatur [°C]	Trocken- gehalt [gew.-%]	Chlor- gehalt [ppm}	TACT [fl.-%]	Neben- produkte [fl.-%]	DSC-Peak¹ [°C]
CEL 0812-0280/1a	50	29,7	52	99,1	0,9	185,4
CEL 0812-0280/1b	70	60,6	9	99,2	0,8	186,4
CEL 0812-0280/1c	90	67,9	3	99,2	0,8	186,6

1) Proben enthalten noch Wasserreste.

Um ein gut filtrierbares Produkt zu erhalten muss nach oben aufgeführten Ergebnissen die Fällung oberhalb von 55 °C, besser mindestens bei 70 °C durchgeführt werden.

3.4.3 Fällung aus unterschiedlichen Konzentrationen

Ebenfalls überprüft wurde der Einfluss der Konzentration der Reaktionslösung auf das Fällungsverhalten, die Filtrierbarkeit und die Reinheit des Endproduktes überprüft. Die Ergebnisse der Versuche können Tabelle 9 (S. 42) entnommen werden.

In Ansatz CEL 0809-0193 wurden zwei Fällungskonzentrationen untersucht: 6,7 gew.-% und 6,2 gew.-% Tri-aminocaprinsäure-triazin in der Reaktionslösung. Die Trockengehalte der Produkte liegen und weisen im untersuchten Bereich keine Unterschiede im Trockengehalt und Wirkstoffgehalt auf.

Da sich die Fällungskonzentrationen in oben beschriebenen Ansatz nicht gravierend unterscheiden, es aber mit Blick auf die Raum-Zeit-Ausbeute von Vorteil wäre, wenn die Reaktionsmischung nicht weiter verdünnt werden müsste, dient Ansatz CEL 0810-0226 dazu zu überprüfen, ob eine Fällung direkt aus der Reaktionsmischung (hier: 9,7 Gew.-%) möglich ist. Zum Vergleich erfolgte die Fällung aus einer Tri-aminocaprinsäure-triazin Konzentration von 6,7 Gew.-%.

Bei gleicher Zugabegeschwindigkeit des Fällungsmittels werden feinkörnige, kristallartige Niederschläge erhalten, die sich gut filtrieren lassen. Die Trockengehalte der Produkte sind mit 77 % identisch und auch der Wirkstoffgehalt Tri-aminocaprinsäure-triazin und der Schmelzpunkt (DSC) sind als gleich zu betrachten. Einzig im Chlorgehalt des Endproduktes ist ein Unterschied zu verzeichnen, denn aus der 6,7 Gew.-%igen Lösung ist argentometrisch kein Chlorgehalt mehr zu detektieren, wohingegen aus der konzentrierten Lösung noch ~ 440 ppm gefunden werden.

Die Anforderung an den Chloridgehalt (siehe Tabelle 2) kann durch Fällung aus beiden Konzentrationen erfüllt werden, da die in angegebenen Chlorgehälter aus der

Trockensubstanz bestimmt wurden, wohingegen die von Neuf 485 und Irgacor L 190 sich auf die 50 gew.-%ige Ware beziehen.

Ferner verdeutlichen die Ansätze CEL 0810-0226 a1 und CEL 0810-0226 c den Einfluss der Nutsche auf die Reinheit des resultierenden Produktes. Ansatz CEL 0810-0226 a wurde über einen Nutschendurchmesser mit 13 cm filtriert, wohingegen die Nutsche für CEL 0810-0226 a1 nur einen Durchmesser von 8 cm hatte. Da das Produkt als körniger Niederschlag anfällt bildet sich kein einheitlicher und kompakter Filterkuchen aus, so dass das Waschwasser weniger Wirkung zeigt. Durch den geringeren Nutschendurchmesser steigt die Höhe des Filterkuchens und die Waschwirkung intensiviert sich.

3.4.4 Fällung mittels eines organischen Lösungsmittels

Mit Ansatz CEL 0611-0154 wurde das Fällungsverhalten des Produktes in organischen Lösungsmitteln betrachtet.

Die Fällung aus Aceton führt im Gegensatz zu den Fällungen aus iso-Propanol und Methyl-Ethyl-Keton zu einem gut filtrierbaren Produkt. Allerdings wird die gleiche Menge Aceton wie Reaktionslösung zur Fällung benötigt, so dass sich dieses Verfahren nicht für den Einsatz in der Produktion eignet.

3.4.5 Fazit

Die Fällung des Produktes erfolgt am Besten bei erhöhten Temperaturen mit einer verdünnten anorganischen Säure innerhalb eines kurzen Zeitraumes.

Da in Korrosionsschutzmitteln keine Chlorid-Ionen enthalten sein sollten, wird im vorliegenden Fall als anorganische Säure verdünnte Schwefelsäure empfohlen.

Die Versuche mit der Fällungsgeschwindigkeit haben gezeigt, dass je schneller die Fällung des Produktes erfolgt, die Filtrierzeit kürzer wird. Erfolgt die Fällung innerhalb von 20 Minuten, kann der Niederschlag kaum noch abgetrennt werden.

Auch die Fällungstemperatur hat einen Einfluss auf die Konsistenz des ausgefallenen Produktes. So führt eine spontane Fällung bei Raumtemperatur zu einem schlecht filtrierbaren Produkt. Mit zunehmender Temperatur (55 °C bis 90 °C) steigt auch die Filtrierbarkeit des Produktes, so dass eine Fällungstemperatur ≥ 55 °C gewählt werden muss.

In dem Rahmen, wie sich die Filtrierbarkeit des ausgefallenen Feststoffes verbessert steigt auch der Trockengehalt des Produktes nach der Filtration. Um einen Trockengehalt von 50 % zu erreichen, muss das optimale Verhältnis von Temperatur zu Fällungsgeschwindigkeit in der Verfahrensentwicklung eruiert werden.

3.5 Abwasser

Ein Kostenfaktor im CLDS Verfahren ist die Entsorgung des Abwassers. Da das Abwasser Toluol- und Caprolactam-haltig ist muss es extern verbrannt werden.

Zur Einstufung von Abwasser sind einige Fragen zu klären wie beispielsweise:

- 1) Enthält das Abwasser einen/ mehrere Gefahrstoff(e)?
- 2) Besitzt das Abwasser einen Flammpunkt?
- 3) Liegt der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen über 100 mg/ L?

Im Abwasser aus der Herstellung von Tri-aminocaprinsäure-triazin sind neben Wasser die Bestandteile 6-Aminocaprinsäure, Natriumchlorid und Natriumsulfat in jeweils weniger als 5 gew.-% enthält. Keiner dieser Stoffe ist ein Gefahrstoff denn die Aminocaprinsäure ist im Gegensatz zu Caprolactam (Xn) kennzeichnungsfrei.

An den Abwässern der Labor-Versuche CEL 0808-0175, CEL 0808-0164 und CEL 0812-0280 wurden Bestimmungen des Toluolgehaltes durchgeführt, die in allen Fällen Ergebnisse von ≤ 1 ppm lieferten und somit weit unterhalb der Grenze von 100 ppm liegen. Zusätzlich wurde an den Produkten aus CEL 0812-0280 der Toluolgehalt der Produkte bestimmt. Da TACT in wässrigen Systemen eingesetzt wird, wäre Toluol als Nebenbestandteil nicht wünschenswert. Die chromatographische Analyse hat jedoch ergeben, dass kein das Produkt frei von Toluol ist.

Untersuchungen des Flammpunktes (CEL 0807-0152, CEL 0807-0145 und CEL 0807 0145) ergaben nach Pensky-Martens im geschlossenen Tiegel keinen Flammpunkt im messbaren Bereich.

Die Abwässer CEL 0812-0280 1b und 1c wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Aus Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Analyse bezüglich Chlor und Schwefel zusammengefasst. Des Weiteren wurden aus dem Schwefel- und Chlorgehalt die Mengen an Natriumchlorid und Sulfat berechnet. Die beiden Abwässer unterscheiden sich hinsichtlich dieser Elemente nicht in ihrer Zusammensetzung: Das Abwasser enthält weniger als 2 gew.-% Sulfat und ca. 4 gew.-% Natriumchlorid.

Tabelle 11 Röntgenfluoreszenzanalyse der Abwässer CEL 0812-0280-1b und 1c (Methode: Mulwh2f). Angegeben sind der Gehalt (Gewichtsprozent) an Chlor und Schwefel sowie die daraus berechneten Mengen an Sulfat und Natriumchlorid im Abwasser.

	Chlor [gew.%]	NaCl [gew.%]	Schwefel [gew.%]	Sulfat [gew.%]
CEL 0812-0280/1b	2,47	4,07	0,59	1,77
CEL 0812-0280/1c	2,49	4,10	0,58	1,74

3.5.1 Fazit

Der Toluolgehalt im Abwasser liegt für die Einstufung unterhalb der Grenze für aromatische Kohlenwasserstoffe (< 100 ppm) und das Caprolactam als kennzeichnungspflichtige Verbindung ist vollständig der Aminohexansäure gewichen, die weder Gefahrstoff noch Gefahrgut ist.

Die anorganische Fracht, bestehend aus Natriumchlorid und Sulfat wurden über Röntgenfluoreszenzanalyse der Elemente Chlor und Schwefel auf ca. 4 Gew.-% und kleiner 2 Gew.-% ermittelt.

4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Neben der Entwicklung des chemischen Verfahrens, wurde die Betrachtung seiner Wirtschaftlichkeit nicht außer acht gelassen.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind die Rohstoffkosten für die Herstellung von Triaminocapronsäuretriazin in jeweils zwei Szenarien gegenübergestellt, in denen auf Grund der Erfahrungen im CEL eine Ausbeute von 100 % zugrunde gelegt wurden. Es wurden die Materialkosten pro Kilogramm Produkt errechnet, wenn a) caprolactamhaltige Abfälle (türkis unterlegt) bzw. b) reines Caprolactam (gelb unterlegt) eingesetzt wird.

Durch Verwendung des CLDS-Abfalles würden die Rohstoffkosten um ca. 2,00 € (bei 4,5 eq Caprolactam) beziehungsweise 2,70 € (6 eq Caprolactam) pro Kilogramm Trockenprodukt fallen. Die eigene Produktion ist der Rechnung zu Folge günstiger als ein vergleichbares Konkurrenzprodukt aus China.

Bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Eigenproduktion muss ferner berücksichtigt werden, dass Einsparungen bei der Entsorgung zu erwarten sind.

Durch die Herstellung des Triaminocapronsäuretriazins steigt die Abfallmenge zwar an, aber dieses Abwasser ist weniger belastet als das CLDS-Abwasser (siehe Kapitel 3.5).

Im Jahr 2007 hatte die Rhein Chemie Entsorgungskosten für CLDS-Abwasser in Höhe von ca. 322 T€.

An dieser Stelle werden drei Szenarien aufgezeigt:

- 1) Einleitung über das Klärwerk mit Aufschlag für organische Fracht
- 2) Straßen-Transport zum Klärwerk aufgrund eines problematischen Sulfatgehaltes
- 3) Straßen-Transport zum Klärwerk aufgrund eines Flammpunktes

Wie in Kapitel 3.5 beschrieben stellt die 6-Aminocapronsäure im Gegensatz zu Caprolactam weder einen Gefahrstoff noch ein Gefahrgut dar. Die Aminocapronsäure dient im Gegenteil als Bakterienfutter. Ferner weisen die untersuchten Abwässer keinen Flammpunkt auf (nach Pensky-Martens im geschlossenen Tiegel) und der gefundene Toluolgehalt liegt etwa bei 1 ppm. Der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Gehaltes an Schwefel liegt bei ~ 0,6 Gew.-%, was einem Sulfatgehalt von 1,75 Gew.-% entspricht.

Wenn sich diese Ergebnisse in der Verfahrensentwicklung bestätigen und der Sulfatgehalt als unproblematisch eingestuft wird, kann das Abwasser möglicherweise direkt über den Kanal zum Klärwerk Mannheim abgeführt werden (1). Die Kosten würden sich dann gemäß Abwassergebühren und ggf. mit Schmutzwasserzuschlag für die org. Fracht auf ca. 1,50 €/t belaufen.

Erfordert der Sulfatgehalt eine gesonderte Entsorgung, belaufen sich Kosten pro Tonne auf 6 € (2).

Liegt der Toluolgehalt nicht über der Grenze von 100 mg/ L, aber besitzt das Abwasser einen Flammpunkt, müsste das Abwasser über die Strasse ins Klärwerk gebracht werden (3). In diesem Fall würden sich die Kosten auf ca. 20 €/ to belaufen.

In Tabelle 12 sind die Entsorgungskosten dieser Varianten unter der Annahme, dass das gesamte CLDS Abwasser von 1750 to verarbeitet werden würde, gegenübergestellt. Zusätzlich kann der Tabelle entnommen werden, was an Entsorgungskosten pro Ansatz anfallen würden.

Tabelle 12 Geschätzte Abfallkosten pro Ansatz bzw. bei Verarbeitung des gesamten CLDS Abwassers, wenn der Toluolgehalt kleiner 100 ppm liegt und das Abwasser entweder einen Flammpunkt bzw. keinen Flammpunkt aufweist.

	Menge	(1)	(2)	(3)
Kosten:		1,5 €/ to	6 €/ to	20 €/ to
pro Ansatz	8 to	12 €	72 €	160 €
bei 437 Ansätzen	3496 to	5244 €	31464 €	69920 €

- (1) Einleitung über das Klärwerk mit Aufschlag für organische Fracht
- (2) Straßen-Transport zum Klärwerk aufgrund eines problematischen Sulfatgehaltes
- (3) Straßen-Transport zum Klärwerk aufgrund eines Flammpunktes

Basierend auf den Abfallmengen aus dem Jahr 2007 und unter der Annahme, dass das gesamte Abwasser verarbeitet wird, liegt das mögliche Einsparpotential an Entsorgungskosten zwischen 250 - 300 T€ im Jahr.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Synthese-Verfahren zur Herstellung von Triaminocapronsäuretriazin (TACT) entwickelt, welches in der Schmierstoffbranche als Korrosionsschutzadditiv Verwendung findet.

Die Synthese verläuft in zwei Stufen – der Ringöffnung von Caprolactam und der Umsetzung der daraus resultierenden Aminocapronsäure mit Cyanurchlorid. Aus Sicht der Rhein Chemie lag das Hauptaugenmerk auf dem Umstand, dass bei dem Verfahren das Abwasser aus der CLDS Produktion als Rohstofflieferant von Caprolactam und des Reaktionsmediums Wasser verarbeitet werden kann.

Die Anforderung, TACT aus CLDS-Abfällen herzustellen, konnte erfolgreich umgesetzt werden.

Die Bestimmung des Caprolactam-Gehaltes im CLDS Abwasser sollte über HPLC in einem kalibrierten Bereich von ca. 7 – 17 % erfolgen.

Im ersten Schritt der Synthese wird das Caprolactam im Abwasser zum 6-Aminocapronsäure-Natriumsalz umgesetzt. Für die Ringspaltung hat sich der basisch katalysierte Weg gegenüber dem mit Salzsäure katalysierten als zweckdienlich erwiesen. Die Öffnung des Ringes mittels Natriumhydroxid liefert einerseits gleich das für die anschließende Reaktion mit Cyanurchlorid benötigte Natriumsalz und andererseits wird die Fracht an korrosiven Chlorid-Ionen in der Reaktionslösung und damit im Endprodukt vermindert.

Die Ringöffnung zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration Caprolactam und Natriumhydroxid. Je verdünnter die Caprolactam-Lösung ist, desto größer muss der Überschuss an Natronlauge gewählt werden. Beim Einsatz von CLDS Abwasser ist damit zu rechnen, dass der Caprolactam-Gehalt Schwankungen unterliegt. Um zu verhindern, dass es

bei Abwässern mit etwas niedrigerem Gehalt an Caprolactam zu einer semiquantitativen Ringspaltung kommt, die Auswirkungen auf das Endprodukt hat, konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass ein Überschuss an Natronlauge keine negativen Auswirkungen auf die Umsetzung mit Cyanurchlorid ausübt. Daher wird das Natriumhydroxid, welches bei der Gewinnung von TACT zur Erhaltung der Löslichkeit in Wasser benötigt, bereits zur Ringspaltung zugegeben. Somit liegt ein Überschuss von 1,4 eq vor, der eine Ringspaltung von Caprolactam sicher stellt.

Die Untersuchung verschiedener Reaktionsvarianten hat ergeben, dass auf Grund äußerer Rahmenbedingungen am Produktionsstandort Mannheim und der Hydrolyse-Empfindlichkeit von Cyanurchlorid ein stabiles Verfahren vorliegt, wenn die Aminocaprönsäure-Natriumsalz-Lösung vorgelegt wird und nicht eine Suspension aus Cyanurchlorid in Wasser. Die Chlorsubstituenten des Cyanurchlorids besitzen unterschiedliche Reaktivitäten, die sowohl von der Temperatur als auch vom pH-Wert abhängen. Daher muss die Zugabe des Cyanurchlorids portionsweise in einem Temperaturbereich zwischen 20 – 25 °C erfolgen. Werden höhere Temperaturen erreicht ist in der basischen Umgebung eine teilweise Substitution des zweiten und eventuell auch dritten Chloratoms möglich, in deren Folge ein extremer Anstieg der Viskosität durch Ausfällung bis hin zum Verlust der Rührfähigkeit die Folge ist.

Die Substitution der Chloratome gegen die Aminohexansäure wird durch schrittweise Temperaturerhöhungen auf 45 °C und 90 °C komplettiert.

In Kapitel 2.1 sind die Richtwerte von Irgacor L 190 und Neuf 485 angegeben. Beide Qualitäten bezüglich des Wirkstoffgehaltes sind erreicht worden. Im Labormaßstab konnte mit einem Überschuss von 100 mol-% Caprolactam der Wirkstoffgehalt des Ciba-Produktes erreicht werden. Bei dem um die Hälfte reduzierten Caprolactam-Überschuss (50 mol-%) sinkt der Wirkstoffgehalt um etwa ein Prozent ab und liegt somit etwas oberhalb des Gehaltes von Neuf 485.

Abschlussbericht

Verbesserung der Abwassersituation bei der
Herstellung von Caprolactamdisulfid



Die Fällung des Produktes weist Abhängigkeiten von der Geschwindigkeit, der Temperatur und der Konzentration auf. So wird ein grobkörniger, gut filtrierbarer Niederschlag erhalten, wenn schnell und warm gefällt wird. Erfolgt die Fällung hingegen bei Raumtemperatur innerhalb von einer halben Stunde, ist der Niederschlag käsig voluminös und muss über Nacht filtriert werden. Die Fällung sollte schnell bei Temperaturen über 55 °C, am Besten ≥ 70 °C) erfolgen.

Die Konzentration der Reaktionsmischung hat insbesondere Auswirkungen auf den Chloridgehalt des Endproduktes. Je verdünnter die Lösung ist, desto geringer ist, bei schneller Fällung, der Chloridgehalt im TACT. Zur Ausfällung eignen sich verdünnte anorganische Säuren wie Salz- und Schwefelsäure, wobei Salzsäure auf Grund des Chlorgehaltes nicht in Frage kommt. Auch eine Fällung mit verdünnter Essigsäure ist möglich, führt aber zu keinem geruchsfreien Endprodukt. Der Chlorgehalt der Produkte liegt bei Fällung mit verdünnter Schwefelsäure, auch bei geringerem Caprolactam-Überschuss (höhere Cyanurchlorid und somit Produktkonzentration) unter 50 ppm.

Die bisherige Analytik des TACT-Abwassers deutet darauf hin, dass das Abwasser kostengünstiger entsorgt werden kann, als das CLDS Abwasser, da es weder einen Gefahrstoff/ -gut enthält noch einen Flammpunkt aufweist. Sollten sich die Ergebnisse in der Verfahrensentwicklung bestätigen, können die Entsorgungskosten zwischen 1,50 €/ to bis zu 20 €/ to schwanken. Damit würden sich die Kosten trotz erhöhter Abwassermenge deutlich reduzieren, denn derzeit wird das CLDS Abwasser für 184 €/ to verbrannt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass dieses Verfahren für zwei Divisionen von Vorteil ist: Die Division Rubber kann bei vollständiger Verwertung des CLDS Abwasser bis zu 320 T€ Entsorgungskosten sparen, während die Division LOA bis zu 470 T€ Rohstoffkosten (Caprolactam) sparen und entsprechend 340 – 450 to TACT (50 gew.-%) verkaufen kann.

6 Ausblick

Die chemische Entwicklung zur Herstellung von Tri-aminocapronsäure-triazin ist hiermit abgeschlossen.

Die nächsten anstehenden Aufgaben sind das Up-Scaling und die Einstellung der richtigen Fällungsparameter für einen Trockengehalt von 50 gew.-% in der Verfahrensentwicklung.

Zusätzlich muss auf der Abfallseite geklärt werden, ab welcher Konzentration und Menge Sulfat im Abwasser als unproblematisch eingestuft werden kann. Sollte sich der Sulfatgehalt selbst in Bereich kleiner zwei Prozent als problematisch herausstellen, kann alternativ die Fällung mit Phosphorsäure betrachtet werden.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Herstellvorschrift für eine Übertragung in die Produktion verallgemeinert werden kann. Beispielsweise könnte ein Überschuss Caprolactam von 175 mol-% (5,25 eq pro Cyanurchlorid) bei einem Caprolactam-Gehalt von 13 gew.-% im Abwasser angenommen werden. Sinkt der Caprolactam-Gehalt im Abwasser auf 12 gew.-% ab, läge noch ein Überschuss von 4,84 eq (161 mol-%) vor (Tabelle 13). Ist der Gehalt an Caprolactam erhöht, ist das für den Wirkstoffgehalt des TACT von Vorteil. Bezogen auf den Überschuss Natriumhydroxid wäre ein solches Vorgehen auch von Vorteil: bei sinkendem Caprolactam-Gehalt würde gleichzeitig der Überschuss an Natronlauge steigen und somit wäre die Ringöffnung gesichert. Im umgekehrten Fall läge ein geringerer Überschuss an Natronlauge vor, der aber auch zur Ringöffnung nicht benötigt wird. Wichtig ist nur, dass die Reaktionsmischung am Ende der Umsetzung noch basisch genug ist, um das Produkt Tri-aminocapronsäure-triazin in Lösung zu halten, was bei einem pH-Wert von pH ~ 10,5 der Fall ist. Da neben der Natronlauge auch das Natriumsalz der Aminohexansäure vorliegt, sollte dieser pH-Wert auch bei einem Überschuss von 1,3 eq Natriumhydroxid erreicht werden.

Abschlussbericht

Verbesserung der Abwassersituation bei der
Herstellung von Caprolactamdisulfid



Tabelle 13 Wie ändert sich der Caprolactam-Überschuss, wenn sich der Gehalt an Caprolactam im Abwasser ändert und welche Folgen hat das auf den Überschuss Natronlauge bezogen auf Caprolactam. Ausgangspunkt sind 5,25 eq Caprolactam pro Äquivalent Cyanurchlorid und 1,4 eq Natriumhydroxid.

Caprolactam-Gehalt	Caprolactam-Überschuss	NaOH bezogen auf Caprolactam
12 %	4,84 eq	1,5 eq
13 %	5,25 eq	1,4 eq
14 %	5,66 eq	1,3 eq