

Technische Universität München & AtlantiChem GmbH

Abschlussbericht über ein Kooperationsprojekt,  
gefördert von der DBU unter dem AZ: 33346/01

**Katalytische Herstellung von  $\epsilon$ -Phthalimid-peroxo-hexansäure  
(PAP) für Niedrigtemperaturbleich- und Desinfektionsmittel  
in der Waschmittelindustrie  
„kat-PAP“**

Phase 1:

Machbarkeitsstudie zur Herstellung von kat-PAP einschließlich  
umweltrelevanter und wirtschaftlicher Betrachtungen

Kooperationspartner:

AtlantiChem GmbH, Dr. Christoph Hartmann  
Technische Universität München, Lehrstuhl f. Anorgan. Chemie,  
Prof.Dr. Fritz Kühn, Nadine Tappe

Erlenbach a. Main, Oktober 2018

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>33346</b>	Referat	<b>1-21</b>	Fördersumme	<b>111.000€</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	-----------------

**Antragstitel** **Machbarkeitsstudie zur umweltfreundlichen Herstellung eines Niedrigtemperaturbleich- und Desinfektionsmittels für die Waschmittelindustrie**

**Stichworte** Niedrigtemperaturverfahren, Waschmittel, katalytische Oxydation, Scherfilmreaktor

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>18 Monate</b>	<b>01.07.2016</b>	<b>31.12.2017</b>	<b>1</b>

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	AtlantiChem GmbH Industrie Center Obernburg, 63784 Obernburg Dr. Christoph Hartmann	Tel 06022/813351	Fax 06022/ 813353
		Projektleitung Dr. Christoph Hartmann	
		Bearbeiter	

**Kooperationspartner** Technische Universität München  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie (TUM)  
Prof. Dr. Fritz E. Kühn, Nadine Tappe

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Eine für die Wasch- und Bleichmittelindustrie hergestellte chemische Verbindung wird als aktive Komponente für Niedrigtemperaturbleich- und Desinfektionsmittel in der Waschmittelindustrie eingesetzt. Das Produkt zeichnet sich durch eine hervorragende Bleichwirkung bei äußerst geringen Waschttemperaturen von 20-30°C aus und ermöglicht damit signifikante Energieersparnisse gegenüber klassischen Bleichmitteln, die erst bei Temperaturen von 60°C ihre vollständige Wirkung erreichen.

Der an sich in der Anwendung sehr umweltfreundliche Waschmittelzusatz wird bisher jedoch mit höchst aggressiven und explosiven Chemikalien hergestellt. Neben den Kosten für aufwendige Sicherheitsvorkehrungen in der Produktionsanlage fallen am Ende der Reaktion umweltschädliche Nebenprodukte an, die kostenintensiv aufbereitet werden müssen.

Die geplante Innovation des Projektvorhabens ist, den an sich „grünen“ Waschmittelzusatz mit einem umweltfreundlichen katalytischen Prozess herzustellen, um eine ganzheitlich „grüne“ Wertschöpfungskette zu schaffen.

Eine signifikante Umweltentlastung im Vergleich zum klassischen Herstellungsverfahren wird erreicht durch

- **Vermeidung von aggressiven und umweltschädigenden Chemikalien** und damit kein Mehraufwand in der Weiterverarbeitung bzw. keine zusätzlichen Kosten für die Entsorgung. Wenn das Herstellungsverfahren erfolgreich umgesetzt werden kann, werden pro Tonne des Produktes ca. 10 Tonnen umweltschädigender Chemikalien eingespart.
- **Kosteneinsparung** für die Produktionsanlage, da keine extremen Vorsichtsmaßnahmen/Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen, die gegenwärtig maßgeblich den hohen Preis des Produktes bestimmen.

Gegenstand des beantragten Projektvorhabens war die Durchführung einer Machbarkeitsstudie für ein innovatives katalytisches Herstellungsverfahren des Niedrigtemperaturwaschmittelzusatzes.

## ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Nach Durchführung einer ausführlichen Literaturstudie wurden an der TUM geeignete Reaktionsbedingungen und Katalysatorsysteme für den Prozess ausgewählt. Die Atlantichem stellte die Ausgangskomponenten zur Verfügung. Diese Komponenten bilden ein Zweiphasensystem und müssen für eine erfolgreiche Prozessführung zu einer Mikroemulsion/suspension dispergiert werden. Atlantichem setzte hierfür einen Scherfilmreaktor ein. Durch enorme Scherkräfte können nachweislich kontinuierlich solche Miniemulsionen erzeugt werden. Die Dispergiermittel und Lösungsmittel wurden mit der TUM abgestimmt.

Mit den Erkenntnissen der Voruntersuchungen wurde die Rezeptur im Labormaßstab erarbeitet. Neben der Auswahl der Reaktionspartner wie Katalysator und Lösungsmittel wurden die Systemparameter wie Reaktionszeit und Reaktionstemperatur erarbeitet. Es war geplant, die jeweilige Produktausbeute mit Hilfe von Gaschromatographie-Messungen, XPS- und Röntgenstrukturanalysen zu bestimmen. Auf Basis der Messresultate wird das System weiter optimiert. Sobald der TUM eine >90%ige Umsetzung der Ausgangsstoffe gelungen ist, sollte Atlantichem das ausgefällte Produkt weiter aufbereiten. Es sollten entsprechende Trennungs- und Isolationsexperimente durchgeführt werden. Das isolierte Produkt sollte auf seine Eigenschaften für die Anwendung in der Waschmittelindustrie untersucht werden. Über entsprechende Verarbeitungsschritte sollte die Konfektionierung zu einem konventionellen Waschmittelzusatz erfolgen. Zur Qualitätssicherung sollte die Atlantichem an den Waschmittelzusätzen Stabilitätsuntersuchungen durchführen. Es sollten hierbei sowohl Kurzzeitbelastungen bei hohen Temperaturen als auch die Lagerbeständigkeit evaluiert werden. Zur Ermittlung der Effektivität des Waschmittelzusatzes sollten Tests zur Prüfung des Farbtonehalts, des Schmutztragevermögens und zur Hygienewirkung durchgeführt werden. Die standardisierten Tests sollten von kompetentem Fremdleistern aus der Waschmittelindustrie übernommen werden.

Zur Beurteilung der industriellen Machbarkeit sollten Kriterien wie der Durchsatz und die sichere Herstellung und Handhabung des Produktes überprüft werden.

Gegenwärtig wird die Herstellung der Suspension aus den Ausgangsstoffen als Nadelöhr angesehen. Es sollte nachgewiesen werden, dass beim Einsatz eines Scherfilmreaktors ein industriell interessanter Durchsatz erreichbar ist. Neben den wirtschaftlichen Aspekten sollte nach Festlegung des Prozesses auch die erwartete positive Umweltwirkung nachgewiesen werden.

## ***Ergebnisse und Diskussion***

Das Ergebnis aus der Phase 1 ist die Realisation der Nicht-Machbarkeit der Durchführung des Projektes, da scheinbar bei der Einführung der OOH-Gruppe in die Carboxyleinheit jegliches Wasser aus dem System entfernt werden muss. Es konnte jedenfalls während der Durchführung des Projektes kein geeigneter Katalysator gefunden werden, der die Peroxidierung auch in Gegenwart von Wasser, wie es in den hergestellten Suspensionen der Fall ist, effizient durchführt. Dadurch muss die Idee eine sichere und sehr umweltfreundliche Peroxidierung einer wasserunlöslichen organischen Säure in hochdispersen wässrigen Medien heterogen ablaufen zu lassen zunächst als gescheitert angesehen werden.

Es wurden jedoch zwei alternative Syntheserouten herausgearbeitet, wodurch eine Fortführung der ursprünglichen Aufgabe, dem Finden eines umweltfreundlichen und sicheren Synthesekonzepts zur Herstellung sichere und sehr umweltfreundliche Peroxidierung aber auch möglicher andere organischer Persäuren, lohnenswert zu seinen erscheint. Ein besonderer Fokus sollte dabei auf den Scherfilmreaktors gelegt werden, dessen herausragenden Eigenschaften wie z.B. kleine Reaktionsvolumina, extreme schnelle und intensive Vermischung der Reaktionspartner sowie extrem gute Wäremab- bzw. Zufuhr, den Einsatz bei der Perphosphorsäure Syntheseroute sehr unterstützen können.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Masterarbeit „Oxidation von organischen Carbonsäuren mittels geeigneter katalytischer Systeme“ von Frau Nadine Tappe am Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Technischen Universität München

## ***Fazit***

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die in diesem Phase 1 Projekt aufgestellten Ziele verfehlt wurden und keine zufriedenstellende Alternativsynthese gefunden werden konnte. Eine Weiterverfolgung der zwei aufgezeigten alternativen Syntheserouten ist jedoch in einem Folgeprojekt geplant.

Abschlussbericht AZ: 33346/01

## Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Abbildungsverzeichnis.....	4
Zusammenfassung.....	5
Einleitung.....	6
AP 1: Entwicklungsvorbereitung und Pflichtenhefterstellung.....	7
AP 2: Voruntersuchungen zur katalytischen Oxydation.....	7
AP 3: Herstellung einer Suspension von Phthalimidohexansäure (PCA) und Wasserstoffperoxid.....	8
AP 4: Laboruntersuchungen zur katalytischen PAP-Herstellung.....	9
AP 5 – AP 7.....	11
AP 8: Beurteilung der Machbarkeit.....	12

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mechanismus nach Dul'neva et al. der Oxidation von Essigsäure zu Peressigsäure mittels H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	6
Abbildung 2: Herstellung von PAP aus PIHS via Caro'scher Säure. ....	9
Abbildung 3: Eingesetzte Säuren: Essigsäure, Hexansäure, Decansäure (v. l. n. r.).....	9
Abbildung 4: Aktivierung von MTO mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zu dem sog. Schmetterlingskomplex.....	10
Abbildung 5: Epoxidationskatalysator Fe[NCCN].....	10
Abbildung 6: Aktiver Peroxywolframat(VII)-Komplex.....	10
Abbildung 7: Venturello-Komplex.....	11

## Zusammenfassung

Diese Phase 1 Machbarkeitsstudie hatte das Ziel durch eine neue, umweltfreundliche und sichere Reaktionsführung unter Einsatz geeigneter Katalysesysteme die für die Wasch- und Reinigungsindustrie sehr interessante organische Persäure Phthalimidoperhexansäure (PAP) leichter zugänglich zu machen.

Hierzu war zunächst der Ansatz entwickelt worden, eine solche Peroxidation nicht in Lösung, wie das bekannte Verfahren in starken Säuren und hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid durchzuführen, sondern durch Auswahl geeigneter katalytischer Systeme in hochdispersen heterogenen Phasen zu versuchen. Diese hochdispersen Phasen lassen sich gut und sicher und kontinuierlich in einem Scherfilmreaktor und unter Einsatz geeigneter Tensidmischungen problemlos herstellen.

Leider sind alle Versuche, daraus die gewünschte Persäure PAP herzustellen gescheitert. Es scheint ganz offensichtlich so zu sein, dass bei der Einführung der OOH-Gruppe in die Carboxyleinheit jegliches Wasser aus dem System entfernt werden muss. Zumindest konnte während der Laufzeit dieses Projektes kein geeigneter Katalysator gefunden werden, der die Peroxidierung auch in Gegenwart von Wasser, wie es in den hergestellten Suspensionen ja der Fall ist, effizient durchführt. Damit muss die Idee, eine sichere und sehr umweltfreundliche Peroxidierung einer wasserunlöslichen organischen Säure in hochdispersen wässrigen Medien heterogen ablaufen zu lassen zunächst als gescheitert betrachtet werden.

Dies hat dazu geführt, das Synthesekonzept neu aufzustellen. Als aussichtsreichste Konzepte haben sich dann zwei prinzipiell unterschiedliche Syntheserouten herauskristallisiert:

- A) Die Peroxidierung in Analogie zur Caro'schen Säure Methode in konzentrierter Phosphorsäure, da diese sich genau wie die Schwefelsäure zur Perphosphorsäure oxidieren lässt und PCA in Phosphorsäure selbst löslich ist. Da jedoch die Bildung der Perphosphorsäure sehr exotherm ist, muss die Exothermie bei der in-situ Bildung effizient abgeführt werden. Dies erreicht man entweder indem man die Reaktion direkt im Scherfilmreaktor durchführt, da dort eine ausgezeichnete Wärmeabfuhr möglich ist. Oder indem man die Phosphorsäure/PCA Lösung in völlig inerten Flüssigkeiten, wie z.B. Weißöl, hochdispersiert und durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-50% in der Emulsion zur Reaktion bringt. Erste Ansätze haben zumindest erkennen lassen, dass dieser Weg eine echte Option darstellt. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber der Caro'schen Säure ist, dass eine verdünnte Phosphorsäure kommerzielle Verwendung in der Agrarwirtschaft findet z.B. durch quantitative Fällung als NH<sub>4</sub>Mg-phosphat.
- B) Die zweite Route wäre die katalytische Oxidation der PCA mit Wolframsäure in einem organischen Lösungsmittel wie z.B. tert. Butylalkohol. Auch hier haben erste Versuche zeigen können, dass eine Oxidierung zur PAP möglich ist.

## Einleitung

Die Entwicklung neuer Bleichmittel mit hoher mikrobiologischer Wirksamkeit in automatischen Waschprozessen im Haushalt nimmt weiter an Bedeutung zu in dem Maße wie Energieeinsparungsmaßnahmen und Reduzierung von Allergiepotezial durch kommerziell gängige Biozide wichtiger werden. Aktivsauerstoffverbindungen können hier eine bedeutsame Rolle spielen, da sie ausgesprochen umweltfreundlich und kaum Allergiepotezial haben. Jedoch das heute kommerziell in Vollwaschmitteln und Bleichmittelzusätzen eingesetzte System Percarbonat/TAED mit einer in situ Erzeugung von Peressigsäure zeigen erst ab 60°C Waschttemperatur zufriedenstellende Wirkung.

Schon in den 1980er Jahren hat die Industrie versucht, bessere, sprich aktivere präformierte Peroxycarbonsäuren zu entwickeln und marktfähig zu machen. Es kam dabei zu einem regelrechten Wettkampf zwischen Peroxidherstellern und deren jeweiligen Partner seitens der Waschmittelindustrie. Letztlich haben sich zwei Systeme zumindest für eine Pilotproduktion für Testmärkte durchgesetzt. Diese waren einmal die Diperoxydodekandisäure (DPDDA), hergestellt von Interlox (JV Solvay/Laporte) mit Unilever als deren Waschmittelpartner, und Phthalimid-peroxohexansäure (PAP) entwickelt von Hoechst AG mit Henkel als Partner. Da allerdings die Stabilität einerseits (besonders DPDDA), aber auch die Herstellkosten den Einsatz in Waschmitteln nicht besonders attraktiv erscheinen ließen, wurden diese Projekte wiedereingestellt.

Die Entwicklung auf dem Wasch- und Reinigungssektor ist nun aber wieder sehr stark auf ökologische Aspekte fokussiert, so dass insbesondere PAP, als sehr stabiler und hocheffizienter Bleich- und Hygienezusatzstoff, ein Comeback feiert.

Daher ist die Entwicklung besserer und umweltfreundlicherer Verfahren zur Herstellung von PAP eine sehr sinnvolle und lohnende Aufgabenstellung.

Alle bisher bekannten und kommerziell im Einsatz befindlichen präformierten Peroxycarbonsäuren werden immer nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Die Peroxidation erfolgt demnach immer in hochsaurum Milieu, in dem sich auch die Ausgangsverbindungen (Carbonsäuren) lösen und dann hochkonzentriertem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder sogar mit Caro'scher Säure, sprich H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>conc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% peroxidieren lassen.

Die Literatur zu einer mechanistischen Erklärung ist sehr überschaubar.

Eine Arbeitsgruppe aus St. Petersburg hat über die Isotopenmarkierung von <sup>18</sup>O-Sauerstoff in Essigsäure herausgefunden, dass die Oxidation zur Peressigsäure mit Wasserstoffperoxid zu einer Abgabe des <sup>18</sup>O-Sauerstoff führt, und die Peroxo-Sauerstoffatome in der Peressigsäure vollständig von Wasserstoffperoxid stammen (siehe Abbildung 1).

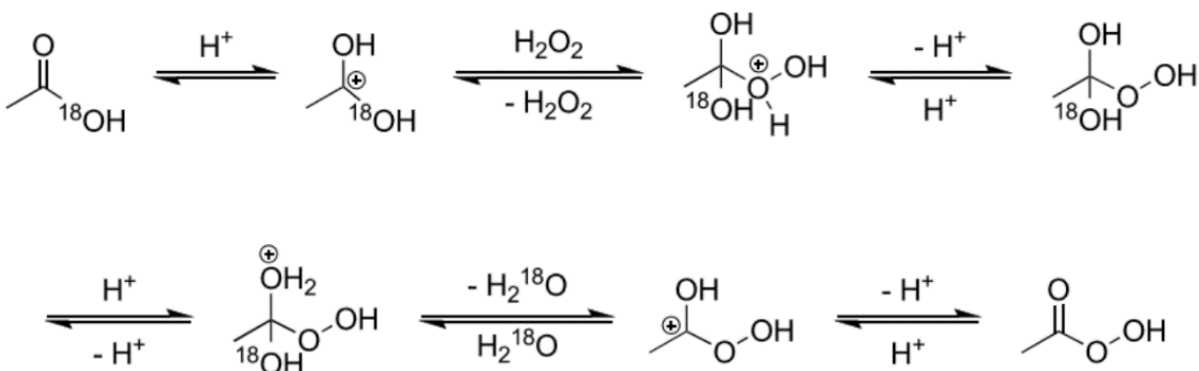


Abbildung 1: Mechanismus nach Dul'neva et al. der Oxidation von Essigsäure zu Peressigsäure mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Für wasserunlösliche Carbonsäuren ist bereits der Weg über die gefährliche Caro'sche Säure erforderlich. Hinzu kommt noch in diesem Fall die Abfallproblematik einer hochverdünnten Schwefelsäure, die bei kommerzieller Herstellung in sehr großen Mengen anfällt.

Der in diesem Projekt gewählte Ansatz ist daher, ein katalytisches System mit einem Metallkomplex zu finden, welches die Übertragung der OOH-Gruppe via eines Übergangskomplexes ermöglicht oder nach einem neuen Mechanismus einen Aktivsauerstoff auf den Carboxylsauerstoff überträgt. Eine Alternative der Sauerstoff- oder Peroxo-Übertragung zur Caro'schen Säure ermöglichen hierbei Oxidationskatalysatoren, die sich für die Epoxidation eignen. Zum einen wird bei dieser Reaktion oft Wasserstoffperoxid als stöchiometrisches Oxidans eingesetzt und der bei dieser Reaktion eingesetzte Komplex ist stabil genug gegenüber dieser Substanz, zum anderen wird katalytisch ein Sauerstoffatom auf ein anderes Molekül übertragen.

## **AP 1: Entwicklungsvorbereitung und Pflichtenhefterstellung**

Ein Pflichtenheft wurde erstellt.

## **AP 2: Voruntersuchungen zur katalytischen Oxydation**

Bei der Umsetzung der Phtalimidohexansäure zu PAP sind zwei wesentliche Herausforderungen zu lösen.

- a) Das Katalysatorsystem muss für die Oxydation von organischen Säuren geeignet sein.
- b) Da es sich um eine längerkettige Säure handelt, bildet sich ein Zweiphasensystem. Es muss gewährleistet werden, dass der Katalysator und das Oxydationsmittel Wasserstoffperoxid gezielt an die Säure angreifen können.

Langfristig gesehen soll Phtalimidoperoxo-hexansäure aus dessen Säureäquivalent dargestellt werden. Um jedoch zunächst ein qualitativ sinnvolles System zu finden, wird auf einfachere Säuren zurückgegriffen. Als wasserlösliche Säure werden die Versuche mit Essigsäure durchgeführt. Hexansäure eignet sich gut im Hinblick auf PAP, da sie den gleichen aliphatischen Rest besitzt und ebenfalls lipophil ist. Um eine noch etwas komplexere Säure zu untersuchen, vor allem im Hinblick auf die Größe von PAP und deren festen Zustand in isolierter Form, wird zusätzlich feste Decansäure untersucht.

Zunächst werden die Säuren mittels Caro'scher Säure oxidiert, da diese Reaktionen literaturbekannt sind und die benötigte Vergleichsanalytik für die Reaktionen mit unbekanntem System liefern. Die Oxidationen der ausgewählten Säuren mittels der Caro'schen Säuren zu Persäuren waren erfolgreich und deren Analytik konnte zu qualitativen Vergleichszwecken für die anderen Systeme herangezogen werden.

Die Oxidation mittels MTO war für die Oxidation von Essigsäure und Hexansäure erfolgreich. Besonders bei höheren Temperaturen konnten auch gesteigerte Ausbeuten erhalten werden, dennoch sind diese noch zu gering, um von einem quantitativ geeigneten System zu sprechen. Für Decansäure konnte kein Produkt identifiziert werden, das System zersetzte sich bevor eine Reaktion zu beobachten war.

Die Oxidationen mittels des Fe-NHC-Systems waren nicht erfolgreich. Dennoch werden im Laufe der folgenden Arbeiten nochmals Versuche mit einer höheren Konzentration des Komplexes durchgeführt, um festzustellen, ob eine stöchiometrische Menge zum gewünschten Produkt führt. Diese Versuche werden bei verschiedenen Temperaturen und Lösungsmitteln durchgeführt.

## AP 3: Herstellung einer Suspension von Phthalimidohexansäure (PCA) und Wasserstoffperoxid

Für die Herstellung einer Suspension von Phthalimidohexansäure (PCA) und Wasserstoffperoxid erfolgte zuerst die Herstellung des Rohstoffs PCA im Labor.

Dafür werden 71,07 g Caprolactam, 49,4 g Phthalsäureanhydrid und 0,67g Wasser in einem Autoklaven 10 h bei 180°C und 3 bar Stickstoff zur Reaktion gebracht. Die Schmelze wird anschließend in eine Porzellanschale gegossen. Die Ausbeute beträgt 87 g (99,8 %), weißes Pulver.

Aufgrund der Wasserunlöslichkeit der Ausgangsverbindung Phthalimidohexansäure (PCA) war die Überlegung, die katalytische Übertragung des Aktivsauerstoffs auf die Carboxylgruppe in einer heterogenen und nicht homogenen Reaktion im wässrigen Medium durchzuführen. Eine Voraussetzung für ein Gelingen dieser heterogenen Übertragung in einem Fest/Flüssig-Phasenübergang ist die hochdisperse Verteilung der festen Phthalimidohexansäure mit einer möglichst kleinen Partikelgröße im oxidierenden Medium Wasserstoffperoxid (50%ig).

Zur Herstellung dieser hochdispersen PCA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Suspensionen wurden in diesem Projekt folgende zwei Dispergiermethoden versucht:

- a) Scherfilmreaktor
- b) Ultraschall bzw. Kombination der beiden Methoden

In beiden Fällen wird die zu suspendierende Substanz PCA zunächst in einer Kugelmühle sehr fein vermahlen und mit 50%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 molarer Überschuss an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu PCA) versetzt.

Unter Kühlung und starkem Rühren wird die Suspension einer pumpfähigen Form gehalten. Zur physikalischen Stabilisierung der Suspension wurde noch je 5% ethoxylierte Fettalkohole zugegeben. Folgendes 1:1 Gemisch aus ethoxylierten Fettalkoholen wurde eingesetzt: C14/C15 - Oxoalkohol mit 8 EO und C11-Oxoalkohol mit 3 EO. Schließlich wurden noch 0,5% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) zur chemischen Stabilisierung des Wasserstoffperoxides zugegeben.

- a) Herstellung einer hochdispersen Suspension im Scherfilmreaktor:

- 1) Zunächst wurde der horizontale Scherfilmreaktor zum Einsatz gebracht. Hierzu wurde die stark gerührte Suspension aus dem Vorratsgefäß direkt mittels einer Labotron Pumpe in den Scherfilmreaktor gefahren.

Einstellungen: 16 ml/min; Spaltabstand 70 Micrometer; Drehzahl 3500 rpm;

Um den Reibungsenergieeintrag im Scherfilm abzuführen, wurde der statische Hastelloyboden des Reaktors mit kaltem Wasserstrom gekühlt.

Es wurde eine bei RT temporär stabile, milchartige Dispersion erhalten, die erst nach mehreren Stunden sich langsam abzusetzen beginnt. Selbst bei völliger Trennung der beiden Phasen fest und flüssig kann durch einfaches Schütteln der hochdisperse Zustand wieder hergestellt werden.

- 2) Um noch höhere Scherkräfte auf die Suspension einwirken zu lassen, wurde ein horizontaler Scherfilmreaktor aus Edelstahl gebaut. Mit diesem Reaktor und dem entsprechenden Motor wurde bei einer Spaltbreite von 100 Micrometer eine Rotationsgeschwindigkeit von 5000rpm mit einem Durchsatz von 25 ml/min erzielt.

Ansonsten analoges Vorgehen wie im horizontalen Reaktor. Es wurden völlig analoge PCA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dispersionen wie im horizontalen Scherfilmreaktor unter 1) erhalten.

- b) Herstellung einer hochdispersen Suspension in einem Ultraschallgerät bzw. Kombination beider Methoden:



3) Zum Vergleich wurde die gleiche Rezeptur in einem kontinuierlich arbeitenden Ultraschallgerät UP200St der Firma Hielscher Ultrasonics gefahren. Bei einer Durchflussrate von 15 ml/min und einer Leistungsaufnahme von 75-80 Watt konnte ebenfalls eine hochdisperse Suspension hergestellt werden. Allerdings zeigten diese Suspensionen eine etwas geringere physikalische Stabilität, da das Absetzen der PCA bereits nach 30 min. eingesetzt hat. Aber auch hier, wie im Fall des Scherfilmreaktors konnte eine disperse Phase mit milchartiger Konsistenz durch Schütteln des Behälters wiederhergestellt werden.

4) Schließlich wurde zur weiteren Optimierung eine Kombination der beiden Dispergiermethoden versucht. Hierzu wurde die PCA in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50%ig (1,5 molarer Überschuß an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in einem Becherglas mittels einer Sonotrode S26d14 der Firma Hielscher Ultrasonics vordispersiert und direkt aus dem Becherglas in den vertikalen Scherfilmreaktor eingeführt. Die erhaltenen Suspensionen waren noch etwas stabiler als die unter 1) bzw.2) erhaltenen. Ein Ansetzen des Feststoffes PCA setzte hier erst nach 5-6 Stunden ein. Auch hier konnte dann durch einfaches Aufschütteln die Dispersion wieder homogen gemacht werden.

Proben von der nach 1), 2), 3) und 4) hergestellten Suspensionen wurden für die katalytischen Umsetzungen an die TUM gegeben.

#### AP 4: Laboruntersuchungen zur katalytischen PAP-Herstellung

Für die Oxidation von Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) wird zur Zeit das System der Caro'schen Säure industriell verwendet. Dieses Verfahren wird auch im Labor zur Darstellung von Persäuren aus organischen Säuren angewandt.

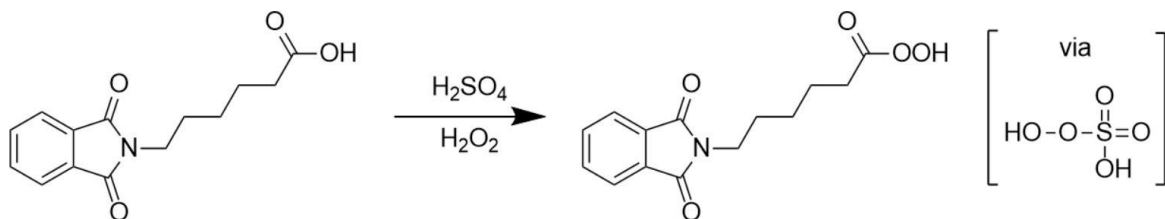


Abbildung 2: Herstellung von PAP aus PIHS via Caro'scher Säure.

Da es keine literaturbekannten Alternativen gibt und es sich bei PAP um eine langkettige Verbindung mit funktionellen Gruppen handelt, wurden für die Versuche zunächst kurzkettige Alkansäuren verwendet, um ein funktionierendes System zu finden bzw. zu generieren. Hierfür wurden Essigsäure, Hexansäure und Decansäure eingesetzt.

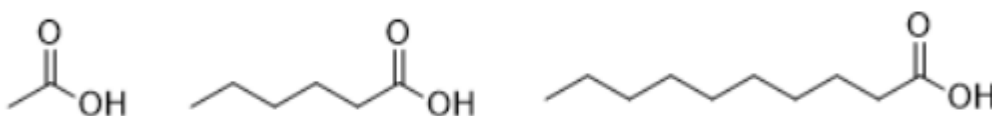


Abbildung 3: Eingesetzte Säuren: Essigsäure, Hexansäure, Decansäure (v. l. n. r.)

Zunächst wurde nach einem oxidativen, katalytischen System gesucht, welches reaktiv genug ist, eine Peroxy-Spezies zu generieren und diese dann an die Säure abzugeben. Aus positiven Erfahrungen mit diesem Katalysator wurde zuerst auf Methyltrioxorhenium (MTO) zurückgegriffen, ein Rheniumkomplex, der mit Wasserstoffperoxid einen aktivierten Zustand („Schmetterlingskomplex“) mit zwei Peroxy-Gruppen ausbildet und in Epoxidationsreaktionen Sauerstoff an Alkene abgibt. Einen weiteren Hinweis für die Reaktivität liefert R. Fischer in seiner Dissertation zur Forschung von MTO, in der er beschreibt, dass mit Carbonsäuren eine nicht weiter untersuchte Reaktion stattfindet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Fischer, R. W. (1994). *Methyltrioxorhenium*. Dissertation: Technische Universität München

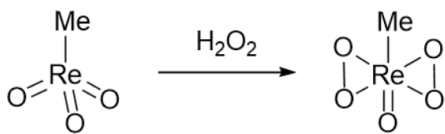


Abbildung 4: Aktivierung von MTO mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu dem sog. Schmetterlingskomplex

Die Versuche wurden in TBHP (*tert*-Butanolhydroperoxid) und THF-Peroxid (Tetrahydrofuran-Peroxid) bei verschiedenen Temperaturen (0 °C – 65 °C) und Katalysator-Konzentrationen durchgeführt. Sowohl die Oxidation von Essigsäure (max. 18.5% Ausbeute, 3 d, 50 °C, TBHP) als auch von Hexansäure (11.9% Ausbeute, 4 d, 50 °C, TBHP) waren erfolgreich, jedoch mit geringen Ausbeuten. Die Reaktion mit Decansäure und PIHS (Phthalimidohexansäure) führten zu keinem Ergebnis, hier wird eine sterische Hinderung vermutet. Des Weiteren wurde UHP (Urea Hydrogen Peroxide) als wasserfreies Oxidationsmittel getestet, war jedoch schon bei den bereits erfolgreichen Reaktionen mit Hexansäure und Essigsäure nicht aktiv.

Als Nächstes wurde ein weiterer Epoxidationskatalysator getestet, der Eisen-basiert ist und damit ökonomisch von Vorteil wäre. Die sog. Eisen-NHC Komplexe bestehen aus einem N-heterocyclischen Carben-Ring-System, die Wasserstoffperoxid aktivieren können. Hier wurde [Fe(di(o-imidazol-2-ylidenpyridin)methyl)-(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (= Fe[NCCN]) eingesetzt. Leider konnten auch mit 50%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine Ergebnisse erzielt werden, vermutlich da Eisen ein zu oxophiles Metall darstellt.

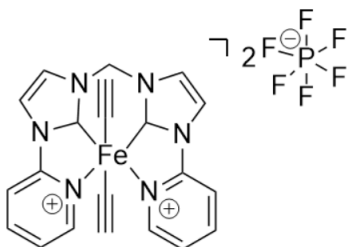


Abbildung 5: Epoxidationskatalysator Fe[NCCN]

Einen zum Schmetterlingskomplex ähnlichen aktiven Komplex bildet CaWO<sub>4</sub> aus, eine vergleichsweise billige und wirtschaftlich interessante Verbindung. In Kombination mit Wasserstoffperoxid wird ein Peroxywolframat (VI) Komplex generiert, welcher wieder zugängliche Peroxy-Verbindungen aufweist<sup>2</sup>. Nach einigen Versuchen wurden die Oxidationen mit Essigsäure (20% Ausbeute, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 d, 65 °C) und Hexansäure (3.8% Ausbeute, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 d, 65 °C) wurden erfolgreich, jedoch mit noch geringen Ausbeuten durchgeführt.

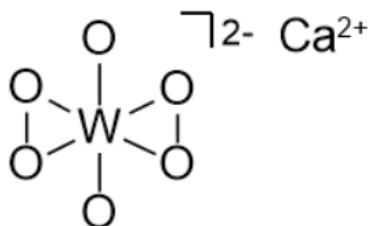


Abbildung 6: Aktiver Peroxywolframat(VI)-Komplex

Eine ähnliche, leichter lösliche Verbindung bildet Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, und auch hier war die Oxidation von Hexansäure (12.5% Ausbeute, 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 d, 55 °C) erfolgreich. PIHS konnte erstmalig zur Persäure oxidiert werden (21.8%, 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6 d, 55 °C). Als eine weitere Wolframatverbindung wurde noch Wolframsäure H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> getestet, die ebenfalls sowohl zur Perhexansäure (20.6% Ausbeute, 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 7 d, 45 °C) als auch zu PAP (18.0% Ausbeute, 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 7 d, 45 °C) führte.

Als Weiterentwicklung wurde der *Venturello*-Komplex (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} getestet, ein ebenfalls auf Wolfram basierender Komplex mit mehreren Peroxo-Funktionen und einer hohen

<sup>2</sup> Tressler, C. P. (2016). Calcium tungstate: a convenient recoverable catalyst for hydrogen peroxide oxidation. Green Chemistry.

Reaktivität<sup>3</sup>.

Auch hier war die Oxidation der Hexansäure (23.7% Ausbeute, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 d, 90 °C) erfolgreich, jedoch ist der Katalysator vermutlich sterisch zu anspruchsvoll, um mit PIHS zu reagieren.

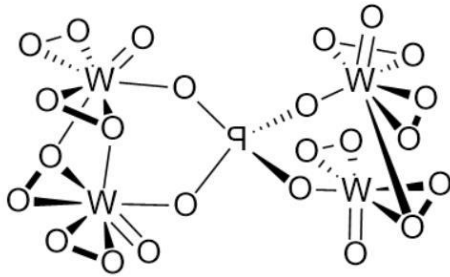


Abbildung 7: Venturello-Komplex

Zusammenfassend scheint es ganz offensichtlich so zu sein, dass bei der Einführung der OOH-Gruppe in die Carboxyleinheit jegliches Wasser aus dem System entfernt werden muss. Zumindest konnte während der Laufzeit dieses Projektes kein geeigneter Katalysator gefunden werden, der die Peroxidierung auch in Gegenwart von Wasser, wie es in den hergestellten Suspensionen ja der Fall ist, effizient durchführt. Damit muss die Idee, eine sichere und sehr umweltfreundliche Peroxidierung einer wasserunlöslichen organischen Säure in hochdispersen wässrigen Medien heterogen ablaufen zu lassen zunächst als gescheitert betrachtet werden.

Als aussichtsreichste Konzepte haben sich jedoch zwei prinzipiell unterschiedliche Syntheserouten herauskristallisiert:

- a) Die Peroxidierung in Analogie zur Caro'schen Säure Methode in konzentrierter Phosphorsäure, da diese sich genau wie die Schwefelsäure zur Perphosphorsäure oxidieren lässt und PCA in Phosphorsäure selbst löslich ist. Da jedoch die Bildung der Perphosphorsäure sehr exotherm ist, muss die Exothermie bei der in-situ Bildung effizient abgeführt werden. Dies erreicht man entweder indem man die Reaktion direkt im Scherfilmreaktor durchführt, da dort eine ausgezeichnete Wärmeabfuhr möglich ist. Oder indem man die Phosphorsäure/PCA Lösung in völlig inerten Flüssigkeiten, wie z.B. Weißöl, hochdispersiert und durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-50% in der Emulsion zur Reaktion bringt. Erste Ansätze haben zumindest erkennen lassen, dass dieser Weg eine echte Option darstellt. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber der Caro'schen Säure ist, dass eine verdünnte Phosphorsäure kommerzielle Verwendung in der Agrarwirtschaft findet z.B. durch quantitative Fällung als NH<sub>4</sub>Mg-phosphat.
- b) Die zweite Route wäre die katalytische Oxidation der PCA mit Wolframsäure in einem organischen Lösungsmittel wie z.B. tert. Butylalkohol. Auch hier haben erste Versuche zeigen können, dass eine Oxidierung zur PAP möglich ist.

## AP 5 – AP 7

Die Arbeitspakete AP 5, AP 6 und AP 7 konnten durch das Scheitern der Herstellung einer Peroxyphthalimidohexansäure PAP durch Auswahl geeigneter katalytischer Systeme in hochdispersen heterogenen Phasen nicht durchgeführt werden.

Eine Weiterverfolgung der oben beschriebenen alternativen Syntheserouten ist nach Projektende geplant.

<sup>3</sup> Aubry, C. et. Al. (1991). Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium. Inorganic Chemistry

## **AP 8: Beurteilung der Machbarkeit**

Durch das Scheitern einer Peroxidation einer Carbonsäure durch Auswahl geeigneter katalytischer Systeme in hochdispersen heterogenen Phasen konnten keine Zielkriterien erfüllt werden. Es liegt keine Machbarkeit vor.