

## Pflanzenöle für die chemische Industrie

**Bereits heute nutzt die Industrie pflanzliche Öle – etwa in Kunststoffen, Schmierstoffen, waschaktiven Substanzen und Kosmetika. Um aber noch mehr petrochemische Produkte nachhaltig zu ersetzen, muss die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe intensiver erforscht werden.**

◆ 2,1 Mio. Tonnen an nachwachsenden Rohstoffen decken heute bereits 11,2 Prozent des Rohstoffbedarfs der chemischen Industrie in Deutschland – mit stetig steigender Tendenz.

Etwa 30 Prozent der Gesamtmasse der nachwachsenden Rohstoffe sind pflanzliche Öle. Danach folgen Stärke

(23,5 Prozent), tierische Fette (13 Prozent) und Cellulose (12 Prozent). Insgesamt werden nachwachsende Rohstoffe in Deutschland auf etwa 13 Prozent des Ackerlandes angebaut, das entspricht einer Fläche von ca. 1,5 Millionen Hektar.

Chemisch gesehen sind pflanzliche Öle Triglyceride, also Triester

von Glycerin und langkettigen Fettsäuren. Um diese als Rohstoffe zu nutzen, ist vor allem die Zusammensetzung der Fettsäuren von Bedeutung.<sup>1,2)</sup> Je nach Art der Pflanze, der Ernte, der Saison und den Anbaubedingungen variiert diese Zusammensetzung.

Die Natur stellt dem Chemiker ein breites Spektrum an Fettsäuren mit unterschiedlichen Kettenlängen, verschiedenen modifizierbaren Positionen und unterschiedlicher Zahl von Doppelbindungen zur Verfügung (Abbildung 1).

In manchen Ölen finden sich auch in großen Mengen Fettsäuren mit funktionellen Gruppen, die sich direkt für weitere Synthesen verwenden lassen. So dient etwa die enantiomerenreine Rizinolsäure (9Z, 12R-12-hydroxy-9-octadecensäure), die mit einem Anteil von bis zu 90 Prozent die Hauptkomponente von Rizinusöl ist, als Baustein für chirale Verbindungen.

### Industrielle Anwendungen

◆ Die Eignung von pflanzlichen Ölen mit mehrfach ungesättigten Fettsäuren für traditionelle Ölfarben beruht ebenso auf der oxidativen Vernetzung der Triglyceride, wie die bereits seit 1864 von Walten entwickelte industrielle Produktion von

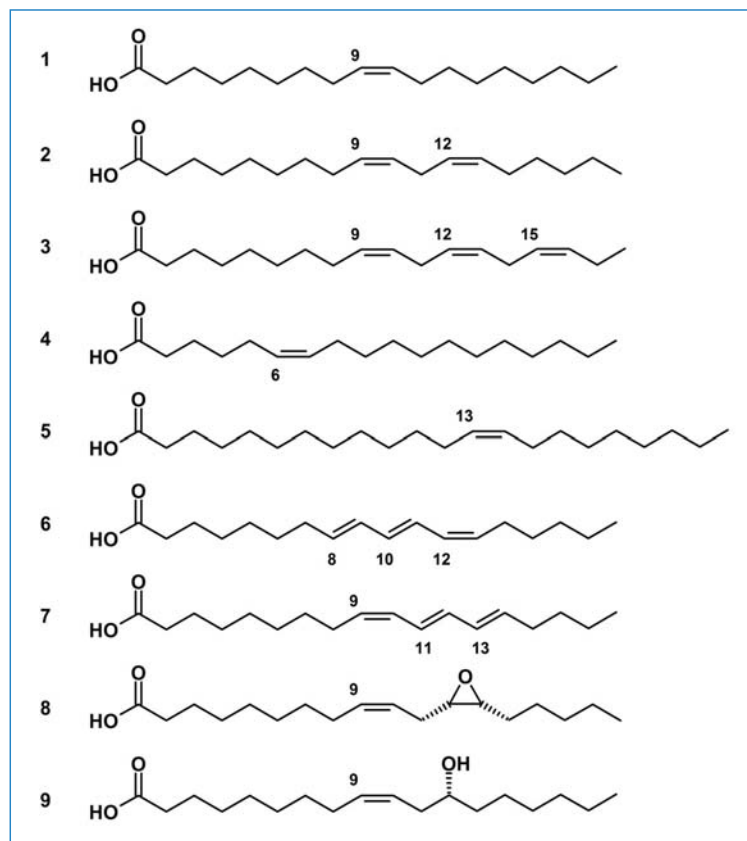


Abb. 1.

In pflanzlichen Ölen vorkommende Fettsäuren.

1: Ölsäure

2: Linolsäure

3: Linolensäure

4: Petroselinensäure

5: Erucasäure

6: Calendulasäure

7: a-Eleostearinsäure

8: Vernolsäure

9: Rizinolsäure

Linoleum aus Leinöl. Die Vernetzung des Linoleums verläuft über Peroxide, die aus der Autoxidation an den aktivierten bis-Allyl-Positionen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit Sauerstoff entstehen und anschließend zur radikalischen Polymerisation führen. Auch die Funktionsweise der bereits seit 1847 bekannten Alkydharze beruht auf dieser Reaktionssequenz.

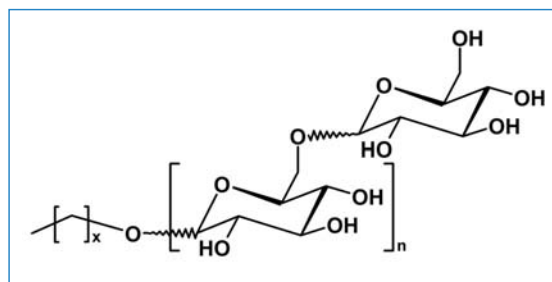
Heute typischerweise verwendete Alkydharze bestehen aus Phtal- oder Maleinsäureanhydrid, einem Polyol wie Glycerin und mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die zur Vernetzung benötigt werden.

Neben diesen lange bekannten Anwendungen bei Polymeren dienen Fette und Öle hauptsächlich als Rohstoffe für Tenside. In Deutschland werden jährlich etwa 250 000 Tonnen an Tensiden verbraucht, hauptsächlich für Wasch- und Reinigungsmittel sowie in Kosmetika

und Pharmaka. Etwa 50 Prozent dieser Tenside stammen aus Oleochemikalien. Dabei kommen vor allem die mittelkettigen Fettsäuren aus Palmkern- und Kokosöl mit einem hohen Anteil an Laurinsäure zum Einsatz.

Zu den wichtigsten Produkten gehören die Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate als anionische Tenside sowie die Fettalkoholethoxylate, Fettaminethoxylate und Alkylpolyglucoside als nicht-ionische Tenside. Zur Darstellung dieser Produkte werden zunächst die Fettsäuren oder deren Methyl-ester mit heterogenen Katalysatoren in Hochdruckreaktoren zu den Fettalkoholen hydriert.<sup>3)</sup>

Das globale Produktionsvolumen übersteigt bereits 1 Mio. Jahrestonnen und nimmt stark zu. Der Anteil der petrochemisch produzierten Fettalkohole geht hingegen stetig zurück – ein Beispiel für die Substitution von



Petrochemikalien durch Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen.

Besonders erwähnenswert sind die Alkylpolyglucoside (Abbildung 2), waschaktive Substanzen, die gut biologisch abbaubar und hautverträglich sind. Sie lassen sich zu 100 Prozent aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen, dabei stammt der hydrophile Bestandteil des amphiphilen Moleküls aus Maisstärke.<sup>4)</sup>

Weitere etablierte chemische Zwischenstufen der Oleochemie sind die Fettamine sowie ihre Säurederivate (Ester, Amide). →

Abb. 2.  
Alkylpolyglucoside  
stammen zu 100  
Prozent aus nach-  
wachsenden Roh-  
stoffen.<sup>4)</sup>

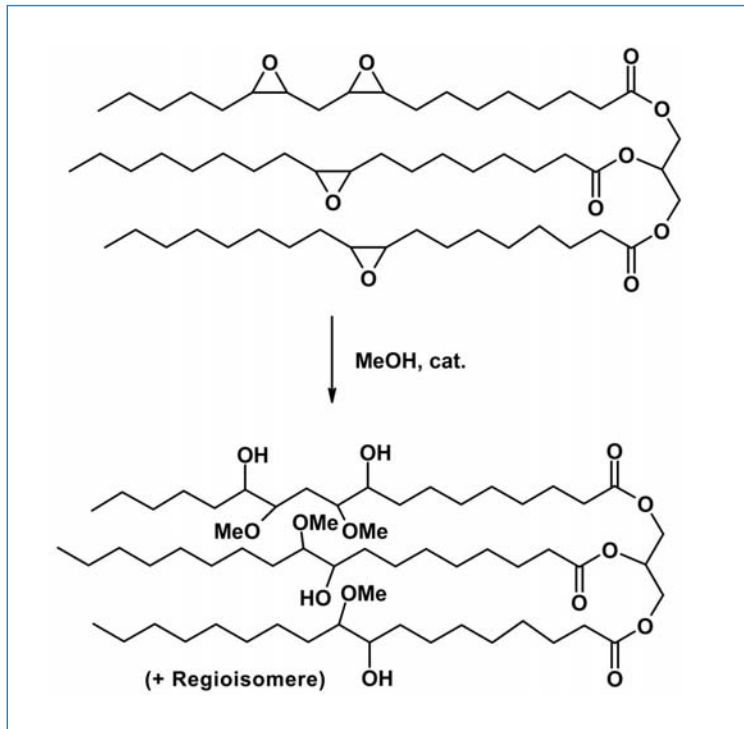


Abb. 3.  
Darstellung von  
Polyolen für die  
Polyurethan-  
synthese.<sup>12)</sup>

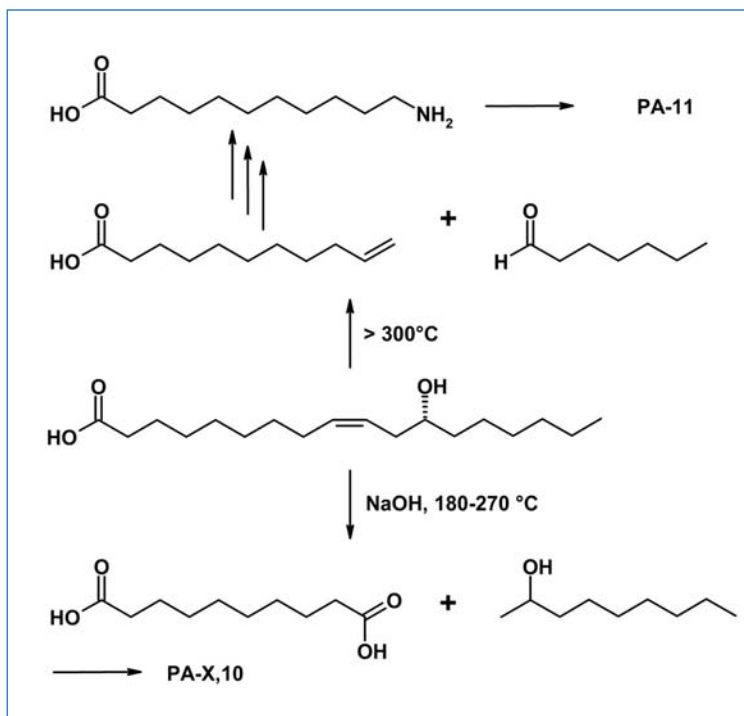


Abb. 4.  
Darstellung von  
Monomeren für die  
Polyamidsynthese  
aus Rizinolsäure.

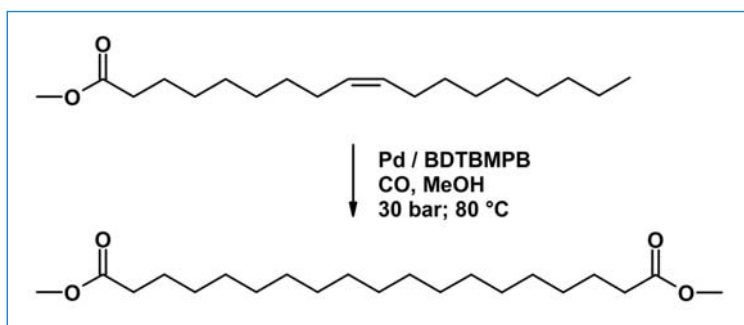


Abb. 5.  
Synthese von 1,19-  
Nonadecandisäure  
dimethylester aus  
Methyloleat.<sup>14)</sup>

Zwar werden nur etwa 4 Prozent der genutzten Fette und Öle in Deutschland für Schmierstoffe eingesetzt, die auf Pflanzenölen basierenden Produkte bieten aber im Vergleich zu petrochemischen erhebliche Vorteile: Sie sind weniger toxisch, besser abbaubar und entflammen erst bei höheren Temperaturen. Dies erlaubt einen Einsatz für Anwendungen in der Natur, beispielsweise als Schmierstoff für Ketensägen.

### Katalytische Umsetzungen

◆ Eine der am häufigsten untersuchten katalytischen Reaktionen mit Fetten und Ölen ist die Hydrierung, also die Fetthärtung – eingesetzt bei der Produktion von Margarine. Bereits im Jahr 1902 meldete Wilhelm Normann diese Reaktion in Deutschland zum Patent an. Einem britischen Patent (1903) folgte die erste Pilotanlage (1908, 500 Kilogramm/Tag) und die erste großtechnische Produktion von Margarine aus Baumwollsaamenöl in Warrington, UK (1909, 100 Tonnen/Woche). Als Katalysatoren werden damals wie heute hauptsächlich Nickelverbindungen verwendet. Neu entwickelte Katalysatoren, etwa auf Pd-Basis, minimieren die Menge an *trans*-Fettsäuren in den Produkten.<sup>5)</sup> Das verringert die Bildung von LDL-Cholesterin und beugt so koronaren Herzerkrankungen vor.

Durch Hydroformylierung von Olefinen produziert die chemische Industrie jährlich mehr als 8 Millionen Tonnen an Aldehyden. Wird diese Reaktion auf Fettsäurederivate angewandt, so ist es je nach Katalysator möglich, die Aldehydgruppe entweder in der Kohlenstoffkette des Fettsäurederivats aufzubauen oder durch eine Doppelbindungsisomerisierung terminale Aldehyde zu erhalten.<sup>6–8)</sup> Eine erhöhte Selektivität zu den terminalen Aldehyden würde dabei einen direkten Zugang zu  $\alpha,\omega$ -funktionalen Verbindungen erlauben, wie sie für Polymeranwendungen notwendig wird.

Die Hydroaminomethylierung ist eine Tandemreaktion: Der dabei aus Synthesegas und der ungesättigten

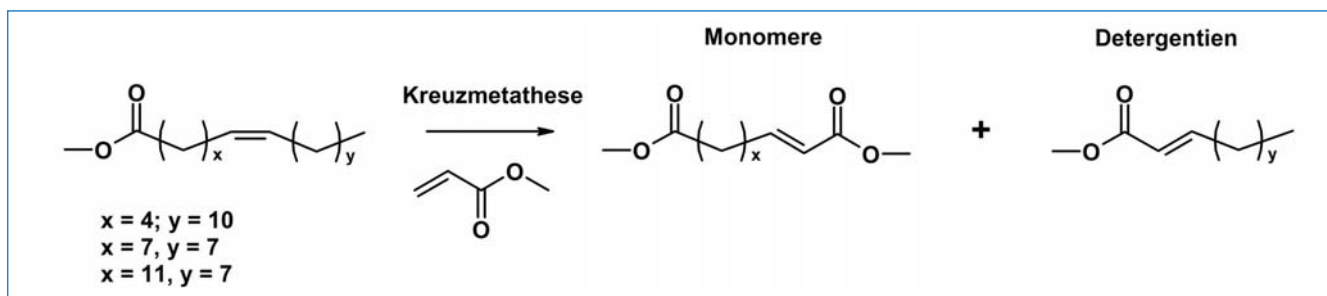


Abb. 6. Kreuzmetathese zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Diestern mit unterschiedlichen Kettenlängen.<sup>17)</sup>

Fettsäure entstehende Aldehyd reagiert mit einem Amin und wird anschließend zum Fettamin hydriert.<sup>3)</sup> Auf diese Weise lassen sich in einer einstufigen Synthese Fettsäurederivate mit sekundären und tertiären Aminogruppen darstellen, etwa als Detergentien.

### Anwendungsmöglichkeiten bei Polymeren

Die Anwendungen von Fetten und Ölen bei der Polymerherstellung sind zwar vielfältig, beschränken sich traditionell allerdings auf vernetzte Systeme.<sup>9)</sup> Neuere Entwicklungen sind der Einsatz von epoxidierten Fetten und Ölen zur Darstellung von Epoxidharzen<sup>10,11)</sup> und die Verwendung von epoxidierten Ölen zur Synthese von Polyolen für die Polyurethanherstellung (Abbildung 3).<sup>12)</sup> Letztere dienen bereits heute zur Produktion von Polyurethanschäumen im industriellen Maßstab.

Auch die Synthese definierter  $\alpha,\omega$ -funktionaler Monomere für Polykondensationsreaktionen sowie die Synthese von Blockcopolymeren durch lebende, kontrollierte Poly-

merisationen wurden erst kürzlich in der Literatur beschrieben.<sup>13)</sup>

### $\alpha,\omega$ -funktionale Monomere für Polykondensationen

Fettsäurederivate sind ideale Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Monomeren für Polykondensationen. Benötigt werden dafür  $\alpha,\omega$ -funktionale Verbindungen, aus denen sich beispielsweise langkettige Polyester und Polyamide darstellen lassen.

Pflanzliche Öle eignen sich schon heute als Rohstoffe für eine Reihe von Hochleistungspolymeren: So produziert die Industrie durch Ozonolyse der Ölsäure etwa 30 000 Jahrestonnen Azelainsäure (Nonandisäure). Weitere industrielle Prozesse sind die Herstellung von 11-Amino- undecansäure und Sebacinsäure (Decandisäure) aus Rizinusöl und deren Verwendung zur Synthese von Nylon-11 bzw. Nylon-6,10 (Abbildung 4).

Zusätzliche Forschung zur Umsetzung von Fettsäurederivaten zu  $\alpha,\omega$ -funktionalen Verbindungen soll den Zugang zu weiteren Polymerklassen erschließen. Eine elegante Methode zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Diestern mit der palladiumkatalysierten Methoxycarbonylierung von Fettsäuremethylestern stammt von Cole-Hamilton et al.<sup>14)</sup> Die Reaktion beruht auf der Isomerisierung der Doppelbindung an die  $\omega$ -Position der Fettsäure, gefolgt von einer Methoxycarbonylierung. So lässt sich 1,19-Nonadecandisäuredimethylester aus Ölsäuremethylester darstellen – bei vollständigem Umsatz und einer Selektivität für die  $\omega$ -Funktionalisierung von mehr als 95 Prozent (Abbildung 5).

Ein weiterer Weg zur selektiven Darstellung von  $\alpha,\omega$ -funktionalen Verbindungen aus Fettsäurederivaten ist die Kreuzmetathese von ungesättigten Fettsäurederivaten.<sup>15)</sup> Schon vor mehr als 15 Jahren gewannen Warwel et al. aus Ölsäuremethylester in einer Kreuzmetathese mit Ethen die Grundchemikalie 9-Decensäure in hohen Ausbeuten.<sup>16)</sup> Das außerdem entstehende 1-Decen ist dabei kein Abfallprodukt sondern wie die 9-Decensäure ein wertvolles Co-Monomer für Polyolefine. Die 9-Decensäure lässt sich weiter funktionalisieren zu  $\omega$ -Amino-,  $\omega$ -Epoxy- oder  $\omega$ -Carboxy-Decensäure. Sie macht so Monomere für Polyamide, Polyether und Polyester zugänglich.

Einen direkten Zugang zu  $\alpha,\omega$ -Diestern erlaubt die Kreuzmetathese ungesättigter Fettsäuremethylester mit Methylacrylat.<sup>17)</sup> Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel mit sehr wenig Katalysator (0,1 Mol-%) durchgeführt werden. So lassen sich  $\alpha,\omega$ -Diester mit unterschiedlichen Kettenlängen in Abhängigkeit von der verwendeten Fettsäure synthetisieren (Abbildung 6).<sup>17)</sup> Auch hier sind die Kopplungsprodukte kein



**Michael Meier**, Jahrgang 1975, studierte Chemie an der Universität Regensburg und promovierte im Jahr 2006 im Arbeitskreis von Ulrich S.

Schubert an der Eindhoven University of Technology in den Niederlanden. Seit Oktober 2006 ist er Leiter einer Forschungsnachwuchsgruppe an der FH-OOW in Emden. Seine Arbeitsschwerpunkte sind die stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere von Fetten und Ölen, zur Synthese von Feinchemikalien, Monomeren und Polymeren.

- » Pflanzenöle gehören zu den häufigsten nachwachsenden Rohstoffen in der chemischen Industrie.
- » Der Hauptanteil dient als Rohstoff für Tenside, doch Pflanzenöle eignen sich auch für die Polymerchemie.
- » Neuere Studien beschäftigen sich mit der Synthese definierter  $\alpha,\omega$ -funktionaler Monomere für Polykondensationsreaktionen sowie mit der Synthese von Blockcopolymeren durch lebende, kontrollierte Polymerisationen.

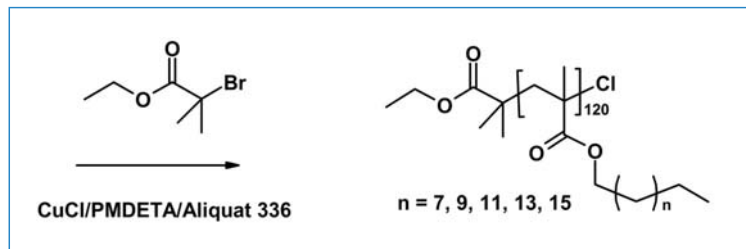


Abb. 7. Definierte Polymere gewonnen aus Fettsäuremonomeren durch Atom Transfer Radical Polymerization.<sup>20)</sup>

Abfall, sondern erwünschte Zwischenstufen zur Darstellung von Tensiden.

Die direkte Einführung von Amino- oder Hydroxygruppen in Fettsäuremoleküle durch Metathesereaktionen, um so weitere Polymerklassen zu erschließen, bleibt allerdings schwierig.

#### Lebende Polymerisationen von oleochemischen Monomeren

◆ Relativ wenig ist zur lebenden, kontrollierten Polymerisation von aus Fettsäure stammenden Monomeren bekannt.<sup>13)</sup> Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Polymerisation von Laurylmethacrylat durch Gruppentransfer- und anionische Polymerisation, um definierte Polymere mit voreingestellten Molekulargewichten zu erhalten.

Auch 2-Oxazoline aus Fettsäuren lassen sich in einer kationischen Ringöffnungspolymerisation lebend polymerisieren, wobei die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren keine Nebenreaktionen auslösen.<sup>18)</sup>

Bei den praktisch viel einfacher durchzuführenden kontrollierten, radikalischen Polymerisationen wurde bislang nur die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) untersucht und optimiert. Mit ihr lassen sich de-

finierte Blockcopolymere mit Anwendungsmöglichkeiten als thermoplastische Elastomere erhalten.<sup>19)</sup> Erst kürzlich konnten wir eine Serie von Methacrylestern aus Fettalkoholen mit einer Kettenlänge von C10 bis C18 mit ATRP polymerisieren (Abbildung 7).<sup>20)</sup> Der Schmelzpunkt dieser Polymere mit gleichem Polymerisationsgrad hängt nahezu linear mit der Kettenlänge des Alkohols der Monomere zusammen.

#### Ausblick

◆ Pflanzliche Öle bieten dem Chemiker und der chemischen Industrie weit mehr Möglichkeiten als es auf den ersten Blick scheinen mag. Ob diese Rohstoffe in Zukunft tatsächlich vermehrt eingesetzt werden, hängt von ökologischen, ökonomischen und gesellschaftlichen Aspekten ab – dazu zählt die Konkurrenz mit Anbauflächen zur Nahrungsmittelproduktion, die mögliche Erzeugung von Grundchemikalien aus Kohle oder die Erschließung bislang kaum zugänglicher Ölreserven. Unzweifelhaft sind nachwachsende Rohstoffe eine Möglichkeit, die Rohstoffbasis der chemischen Industrie langfristig zu sichern.

Michael Meier, Emden  
[michael.meier@fh-oow.de](mailto:michael.meier@fh-oow.de)  
[www.meier-michael.com](http://www.meier-michael.com)

- 1) U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen. *Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider*, *Angew. Chem.* 2000, 112, 2292–2310.
- 2) J. O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 71, 13–22.
- 3) A. Behr, A. Westfechtel, *Chem. Ing. Tech.* 2007, 79, 621–636.
- 4) W. von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem.* 1999, 110, 1394–1412.
- 5) K. Belkacemia, A. Boulmerkab, J. Arulb, S. Hamoudi, *Top. Catal.* 2006, 37, 113–120.
- 6) E. N. Frankel, S. Metlin, W. K. Rohwedder, I. Wender, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1969, 46, 133–138.
- 7) K. F. Muilwijk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1997, 74, 223–228.
- 8) A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2005, 107, 213–219.
- 9) F. S. Günera, Y. Yagci, A. T. Erciyes, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 633–670.
- 10) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 6717–6727.
- 11) S.-J. Park, F.-L. Jin, J.-R. Lee, J.-S. Shin, *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 231–237.
- 12) A. Zlatanic, C. Lava, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003, 42, 809–819.
- 13) M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1788–1802.
- 14) C. Jiménez-Rodríguez, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.* 2005, 8, 878–881.
- 15) A. Rybak, P. A. Fokou, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, doi: 10.1002/ejlt.200800027
- 16) S. Warwel, H.-G. Jägers, S. Thomas, *Fat Sci. Technol.* 1992, 94, 323–328.
- 17) A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chem.* 2007, 9, 1356–1361.
- 18) R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Green Chem.* 2006, 8, 895–899.
- 19) D. P. Chatterjee, B. M. Mandal, *Macromol. Symp.* 2006, 240, 224–231.
- 20) C. Çaylı, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, doi: 10.1002/ejlt.200800028

**KARRIERESERVICE**

GDCh

**STELLENMARKT**

**GDCh-Karriereservice und Stellenmarkt**  
 Varrentrappstraße 40-42  
 60486 Frankfurt am Main

Tel. 0 69/7917-665  
 Fax 0 69/7917-322

E-Mail [karriere@gdch.de](mailto:karriere@gdch.de)  
[stellenmarkt@gdch.de](mailto:stellenmarkt@gdch.de)