Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe

Jürgen O. Metzger

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

II. Kaufmann-Tage 2005

Heidelberg, 24.-25. November 2005

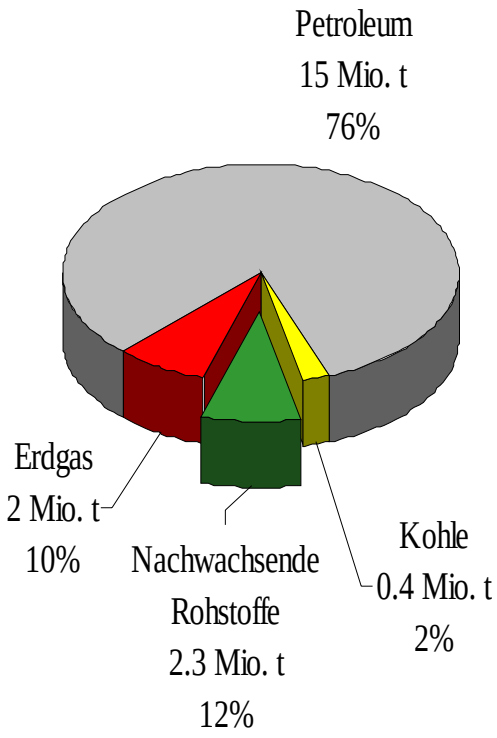
- Einleitung
- Oleochemie
- Neue Chemie mit Fetten und Ölen
- Neue Ölpflanzen
- Neue Basischemikalien
- Schluss

Agenda 21

Kapitel 4
Veränderung der Konsumgewohnheiten

Kap. 4.18 (e) …Förderung der **umweltverträglichen und nachhaltigen Nutzung erneuerbarer natürlicher Ressourcen.**

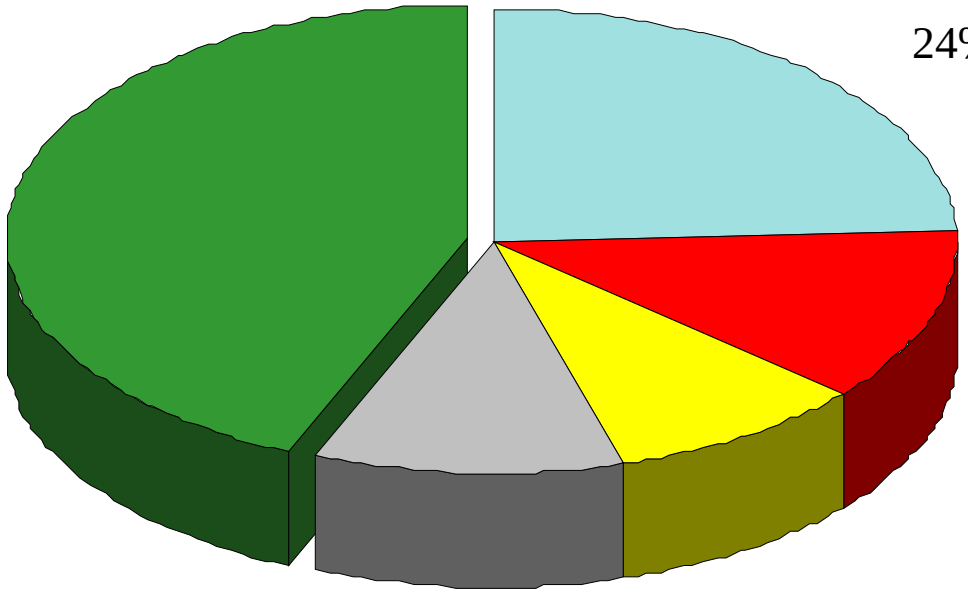
Rohstoffe der chemischen Industrie in Deutschland (2003)



"Die meisten Produkte, die aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden können, sind gegenwärtig im Vergleich zu den Produkten der Petrochemie noch nicht konkurrenzfähig, was sich aber mit der zunehmenden Verknappung und damit Verteuerung des Erdöls schnell ändern wird. Die Regierungen werden aufgefordert, die notwendigen, grundlegenden Untersuchungen zu intensivieren, damit nachhaltigere Substitutionsprozesse und –produkte rechtzeitig zur Verfügung stehen."

Positionspapier der GDCh anlässlich des Weltgipfels für nachhaltige Entwicklung in Johannesburg, 2002.

Nachwachsende Rohstoffe der chemischen Industrie in Deutschland (2004)



Zellstoff 2.4×10^6 t (22×10^6 t EU)

Biodiesel 1.3×10^6 t (2.7×10^6 t EU)

Pflanzenöle als Transformatorflüssigkeit

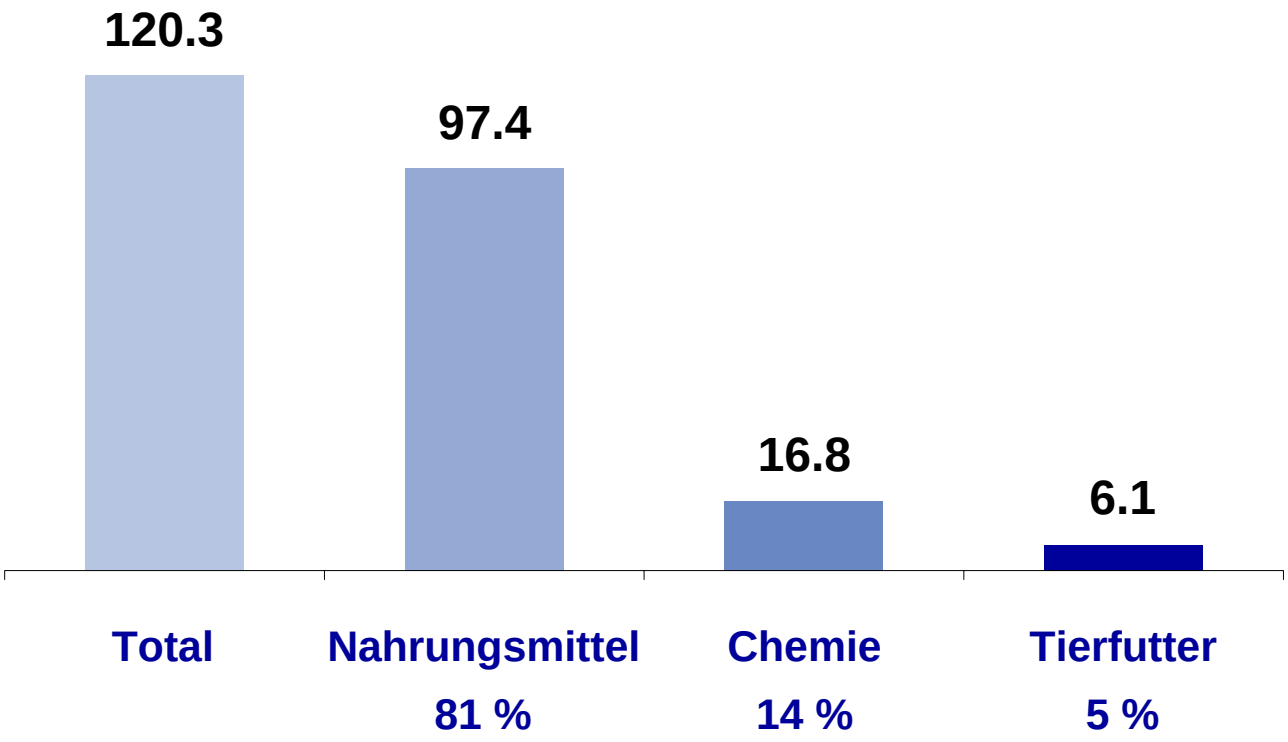
Cooper Power Systems and Cargill Industrial Oils Form Alliance to Produce Revolutionary Insulating Fluid for Electric Utilities.

25. 8. 2004

http://www.cooperpower.com/library/pdf/98077.pdf

Rapsasphalt

Weltverbrauch an Fetten und Ölen (2002, x10^6 t)

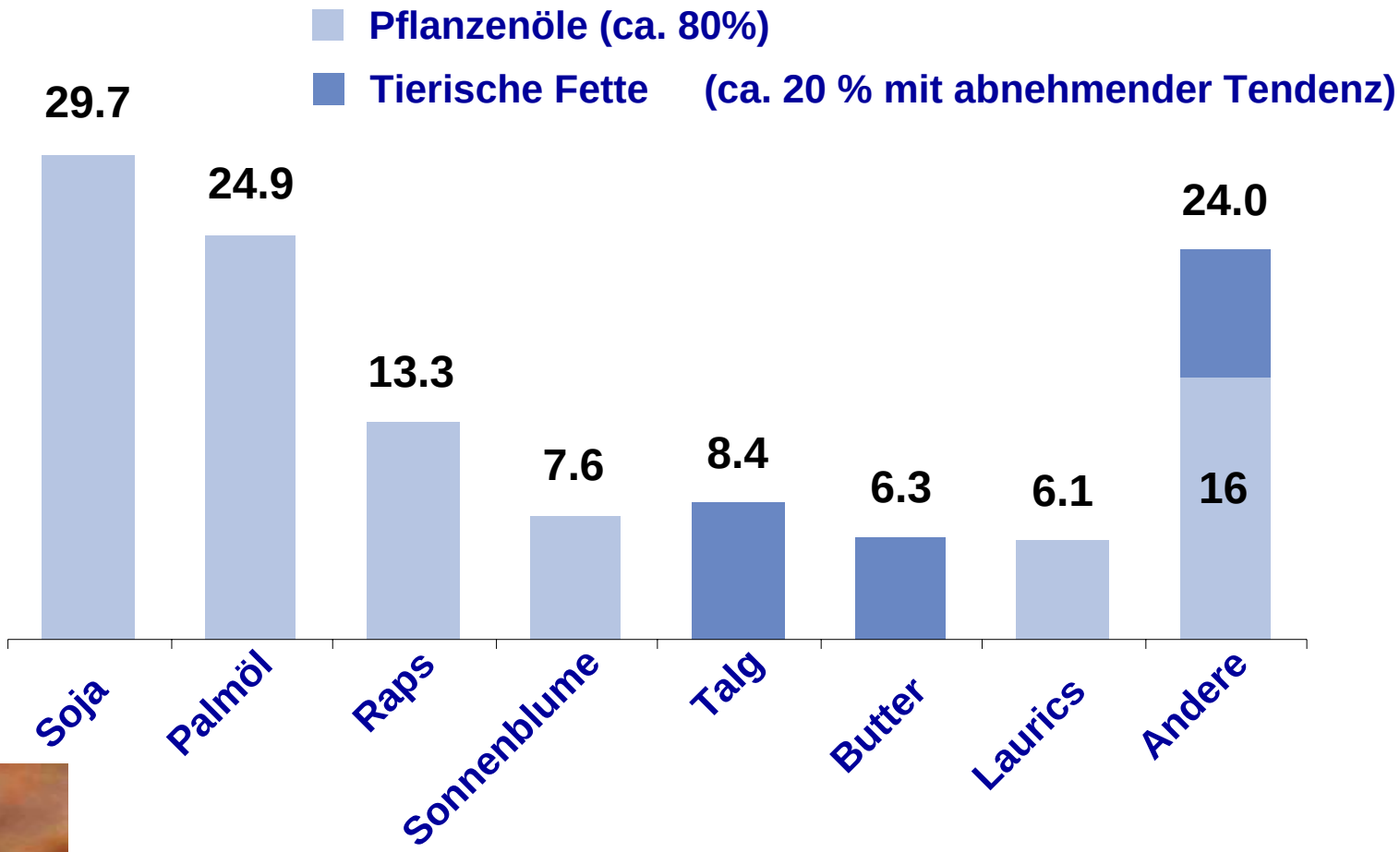


Weltverbrauch an Erdöl in 2002: ca. 4.000x10^6t

Anteil der chemischen Industrie in Europa ca. 11%.

Rohstoffe

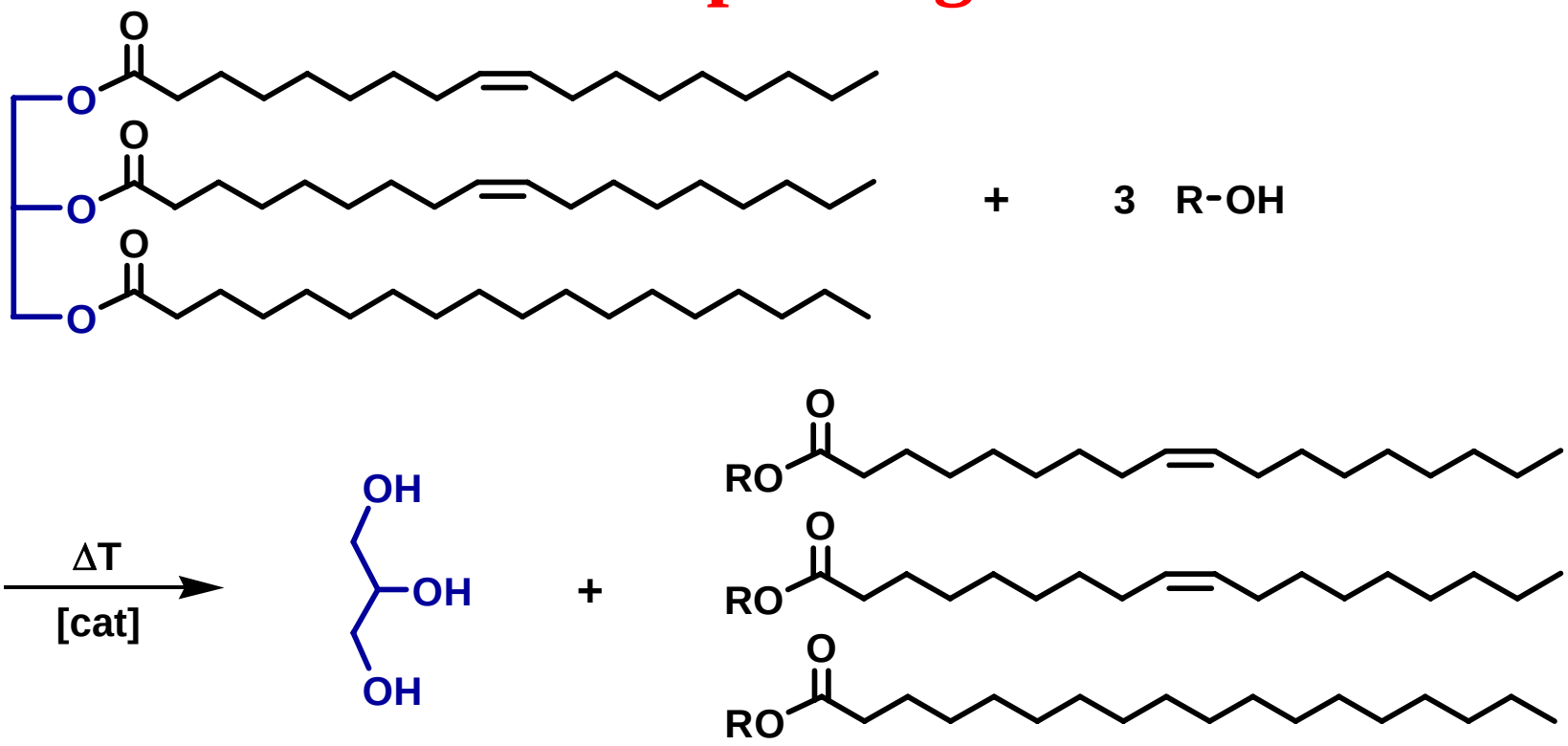
Weltproduktion von Ölen und Fetten 2002 (120.3×10^6t)



Laurics: Cocosnuss und Palmkern – C_{12}

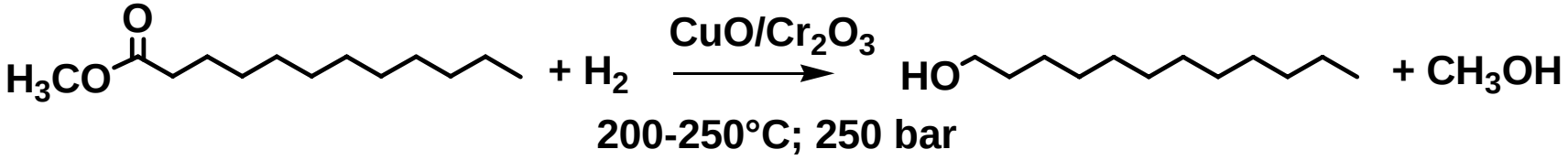
- Einleitung
- Oleochemie
- Neue Chemie mit Fetten und Ölen
- Neue Ölpflanzen
- Neue Basischemikalien
- Schluss

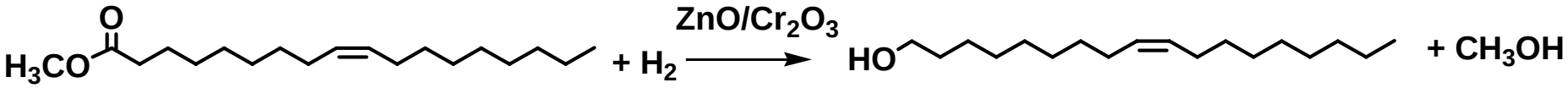
Chemische Konversion der Triglyceride: Fettspaltung



Triglyceride + Wasser → Glycerin + Fettsäuren
Triglyceride + Methanol → Glycerin + Fettsäuremethylester

Fettalkohole

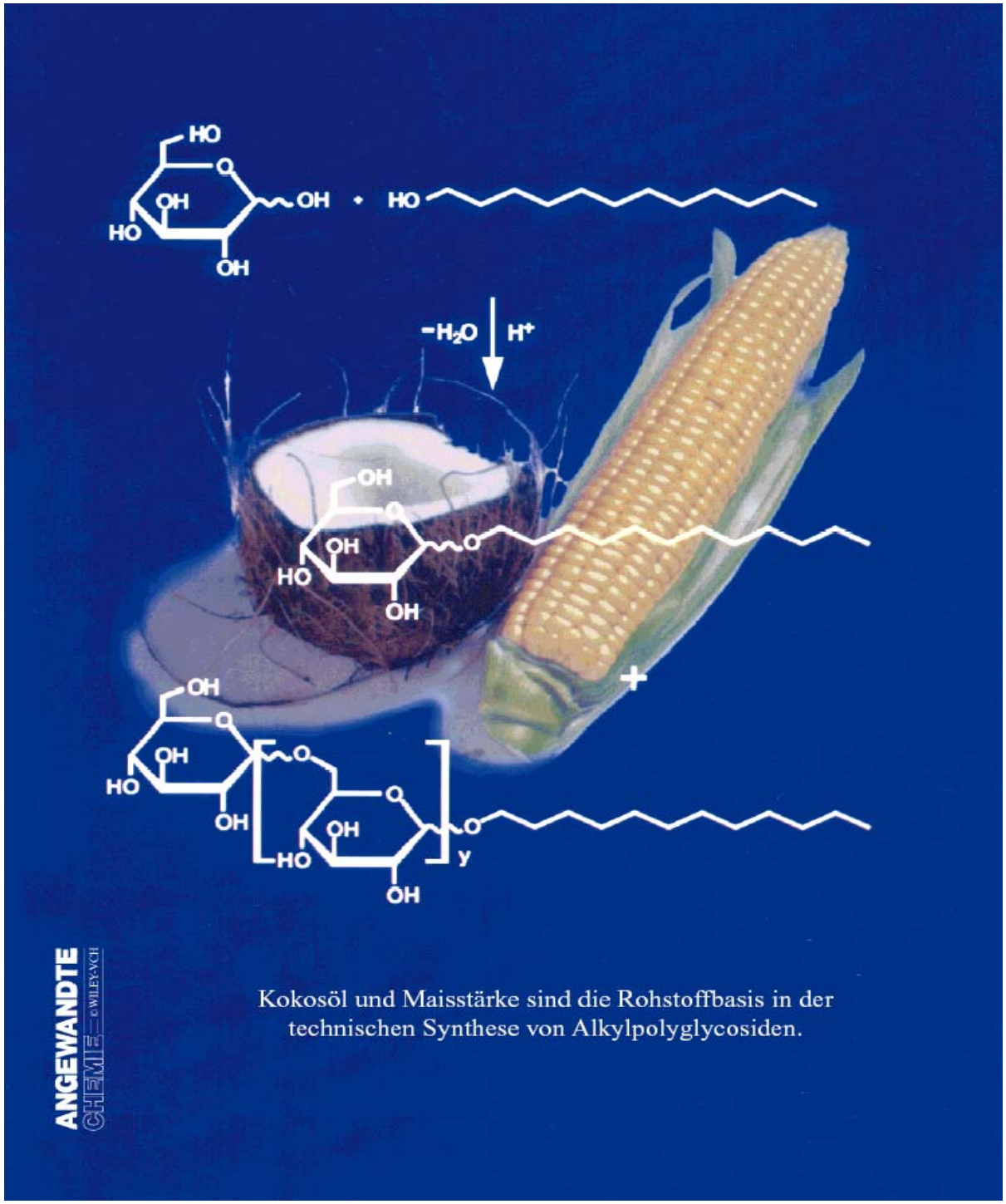




- Produktion durch kontinuierliche Hydrierung der Ester
- Über $1x10^6$t werden aus nachwachsenden Rohstoffen produziert
- Rohmaterial für gesättigte Fettalkohole ist Kokosnuss- und Palmkernöl
- Petrochemische Konkurrenzprozesse
  - Ethylen: Ziegler, Alfol-Process
  - Olefine: Hydroformylierung/Reduktion
- Der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen wächst!

Oleochemische Basischemikalien

	Einsatzbeispiele
Fettsäuren/ -derivate 3.05 Mill. t/a	Kunststoffe, Metallseifen, Wasch-/ Reinigungsmittel, Seifen, Kosmetika, Alkydharze, Farben, Textil-, Leder-, Papier-Industrie, Kautschuk, Schmiermittel
Fettsäuremethylester 0.66 Mill. t/a	Kosmetika, Wasch-/ Reinigungsmittel
Glycerin/ -derivate 0.75x Mill. t/a	Kosmetika, Zahnpasta, Pharma, Nahrungs-mittel, Lacke, Kunststoffe, Kunstharze, Tabak, Sprengstoff, Celluloseverarbeitung
Fettalkohole/ -derivate 1.44 Mill. t/a	Wasch-/ Reinigungsmittel, Kosmetika, Textil-, Leder-, Papierindustrie, Dauerschablonen, Mineralöladditive
Fettamine/ -derivate 0.57 Mill. t/a	Weichspüler, Bergbau, Straßenbau, Biocide, Textil-, Faserindustrie, Mineralöladditive



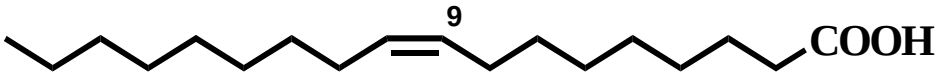
Kokosöl und Maisstärke sind die Rohstoffbasis in der technischen Synthese von Alkylpolyglycosiden.

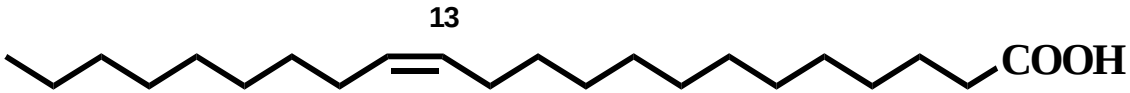
- **Nichtionisches Tensid**
- **Sehr gut biologisch abbaubar**
- **Gute Hautverträglichkeit**
- **Tensid für den Haushalt**
- **Kosmetika**
- **70.000 t/a**

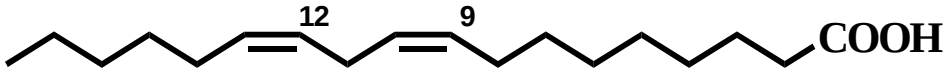
W. von Rybinski, K. Hill,
Angew. Chem. **1998**, *100*, 1394 – 1412.

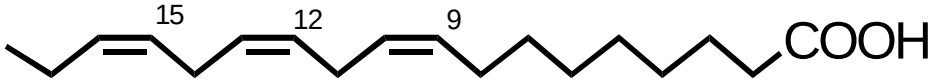
- Einleitung
- Oleochemie
- Neue Chemie mit Fetten und Ölen
- Neue Ölpflanzen
- Neue Basischemikalien
- Schluss

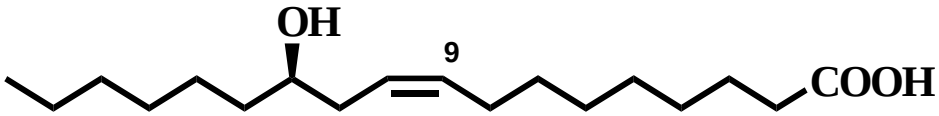
Ungesättigte Fettsäuren

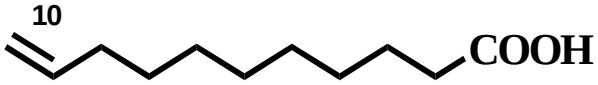




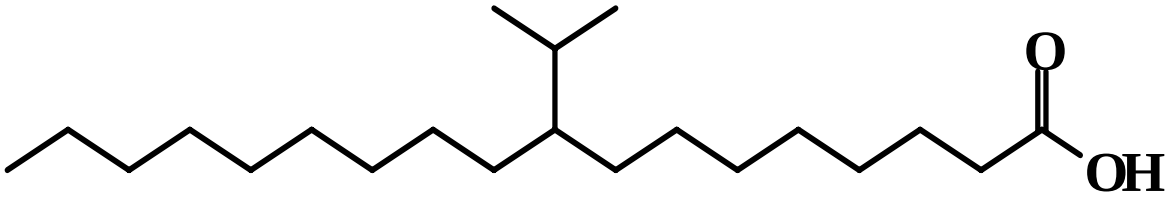




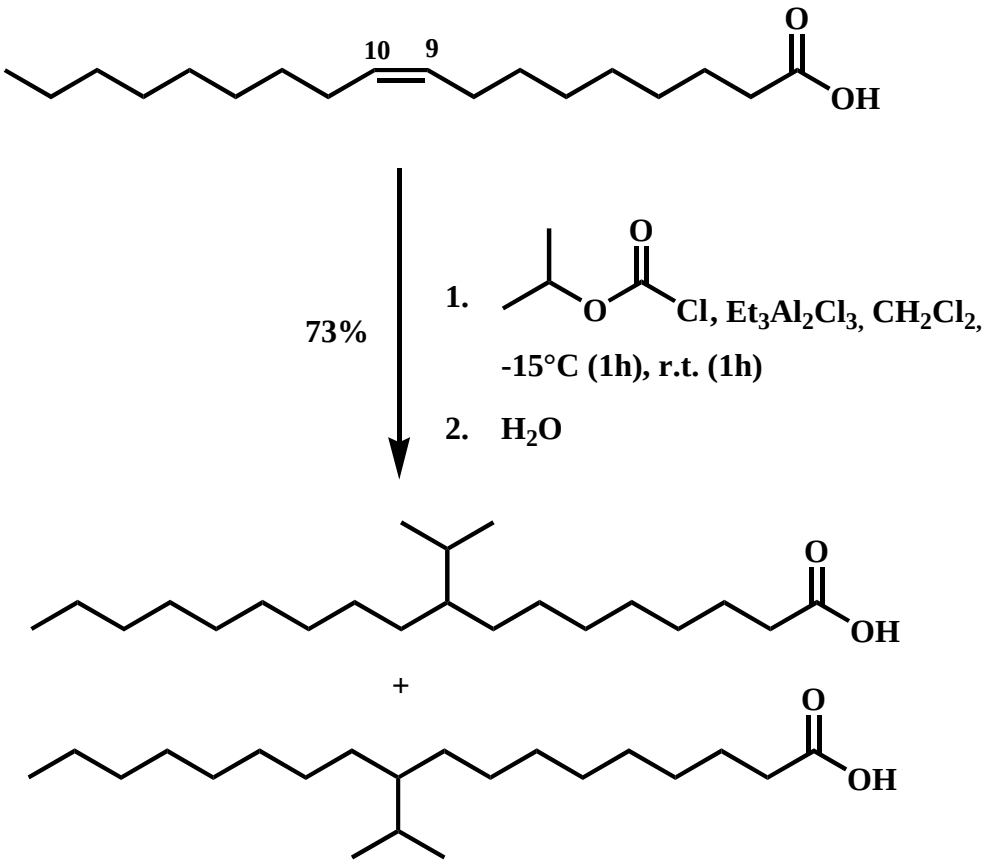




Alkylverzweigte Fettsäuren

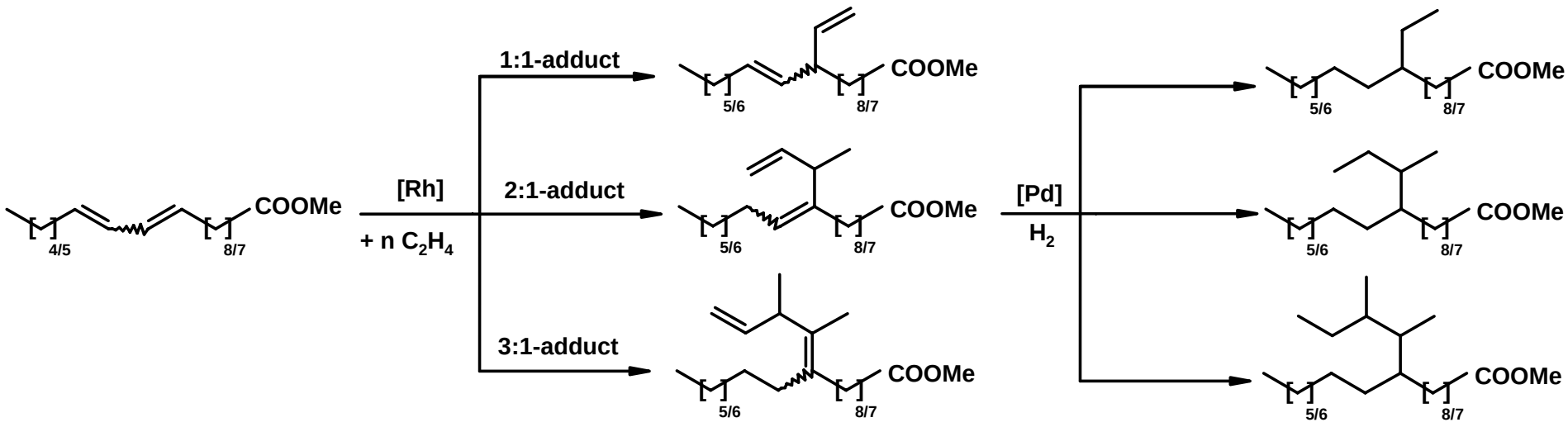


Hydroalkylierung von Ölsäure



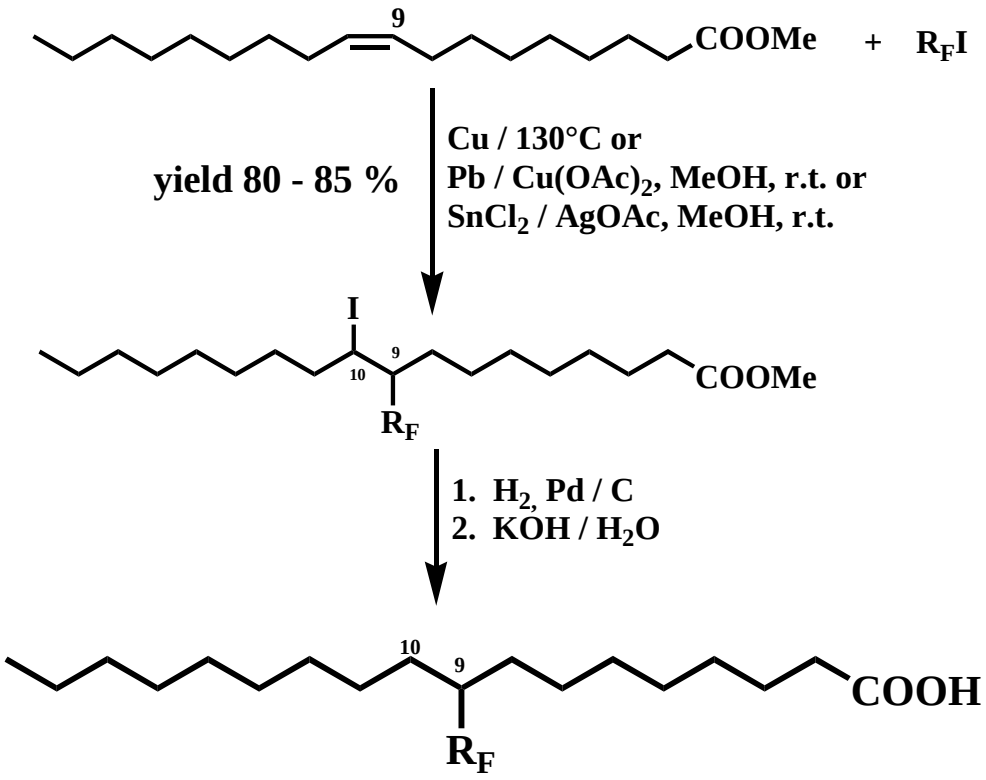
U. Biermann, J.O. Metzger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3874-3876;
J. Am. Chem. Soc. **2004,** *126*, 10319-10330.

Katalytische Alkylierung



A. Behr, C. Fängewisch, J. Mol. Catal. A: Chem. 197 (2003) 115

Synthese von perfluoralkylverzweigten Fettsäuren



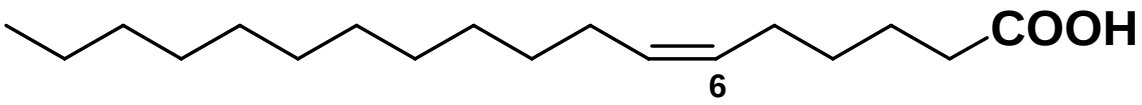
R_F = C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17} **+ 10-perfluoroalkyl isomer**

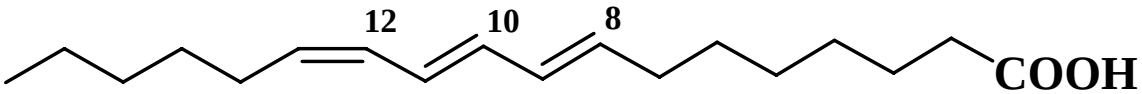
J.O. Metzger, R. Mahler, A. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1996**, 693-696

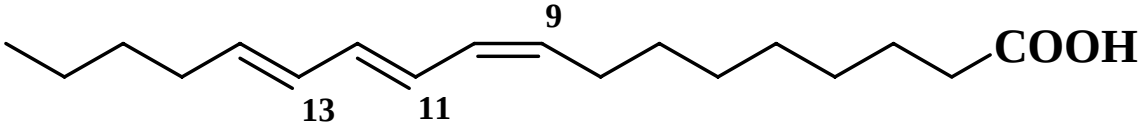
U. Biermann, W. Friedt, S. Lang,
W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger,
M. Rüsch gen. Klaas, H.J. Schäfer,
M.P. Schneider,
Angew. Chem., **2000**, *112*, 2292-2310.

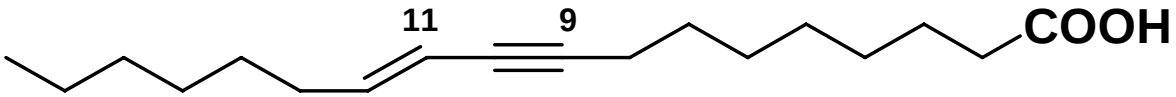
- Einleitung
- Oleochemie
- Neue Chemie mit Fetten und Ölen
- Neue Ölpflanzen
- Neue Basischemikalien
- Schluss

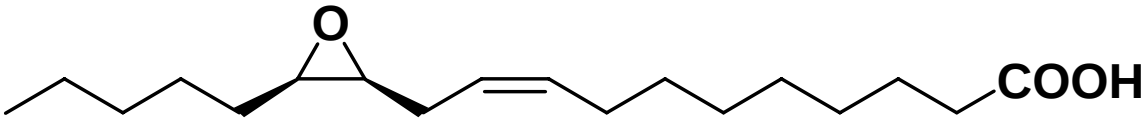
Neue Ölpflanzen und ihre Fettsäuren



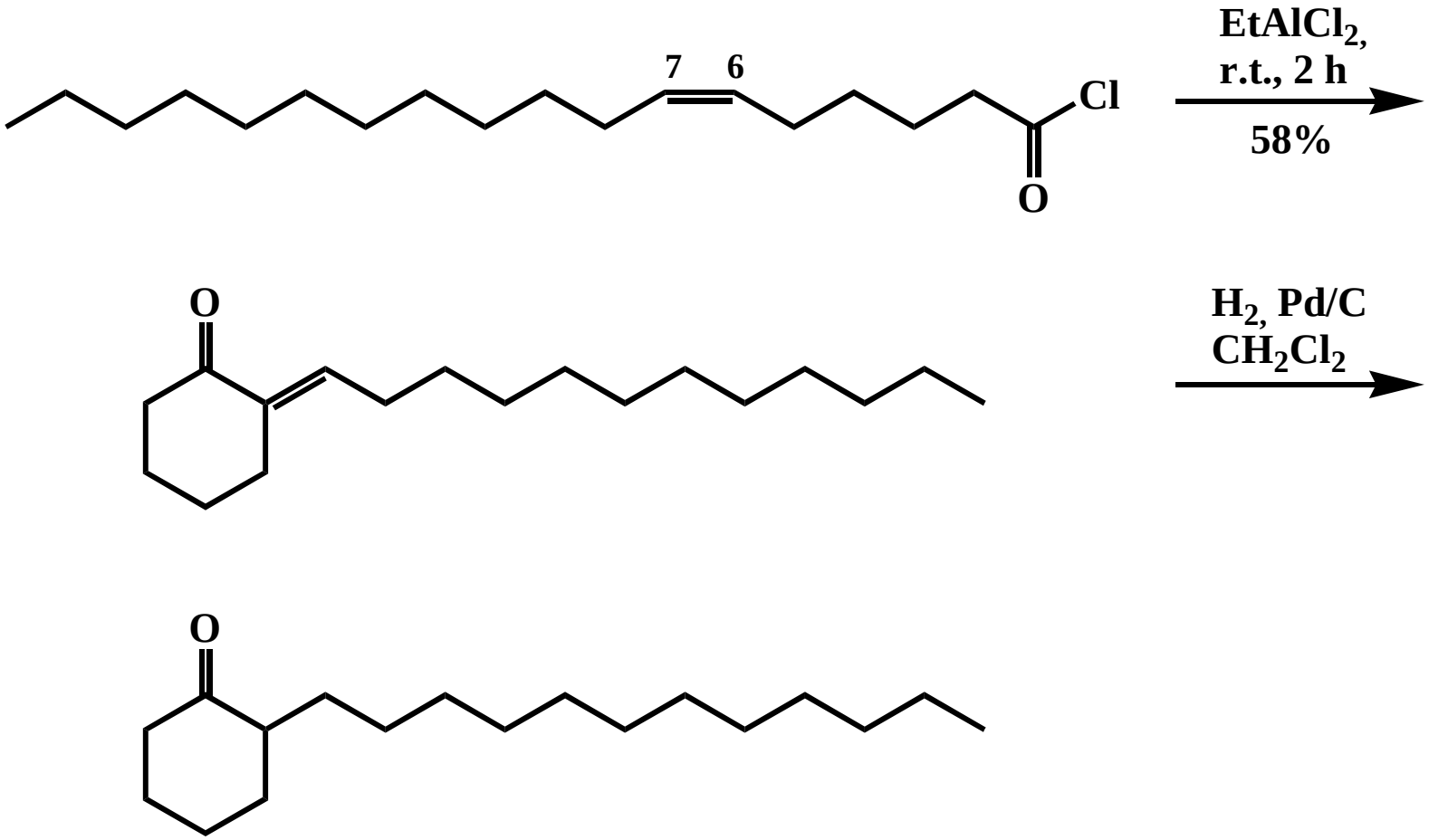




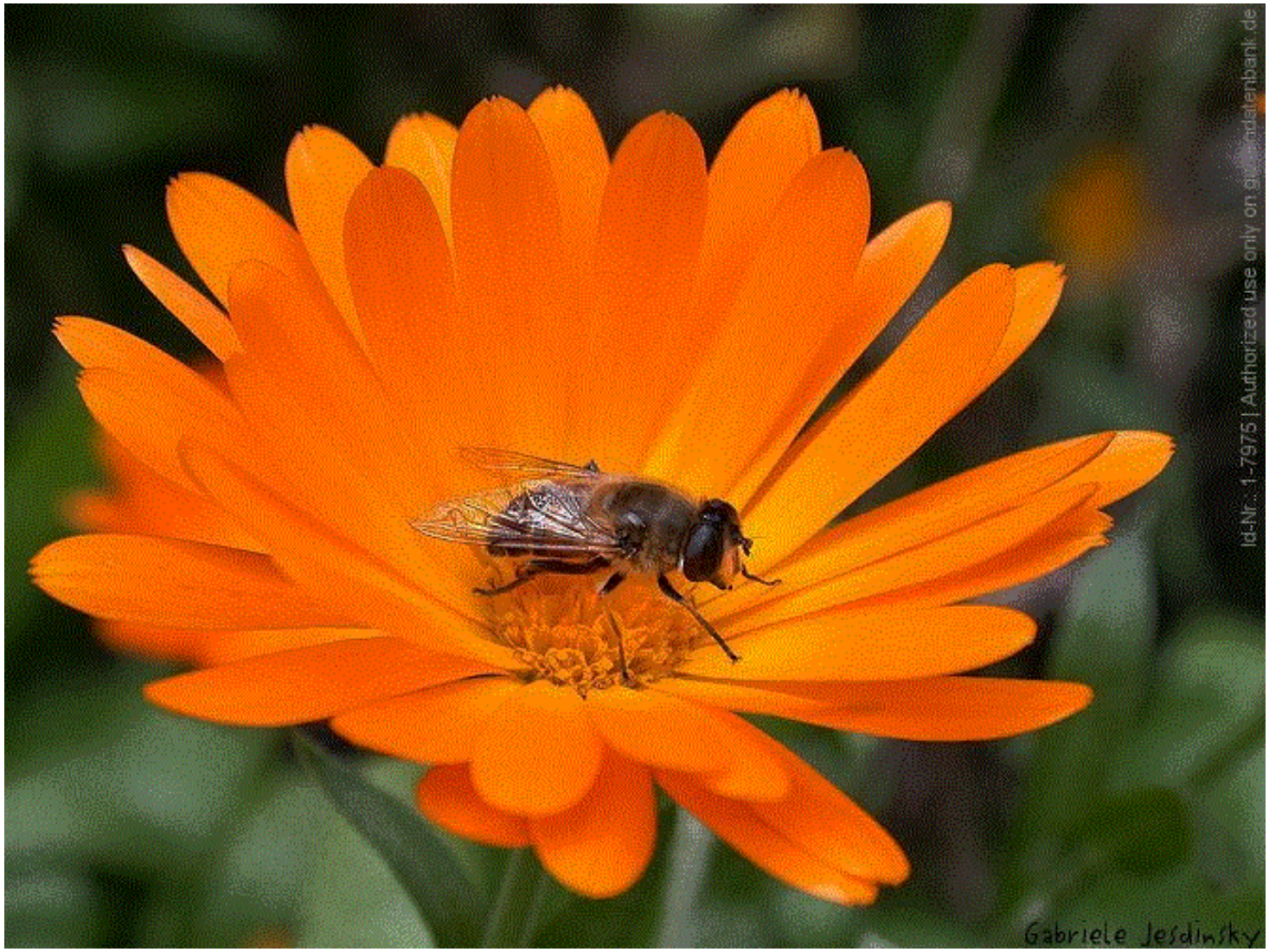


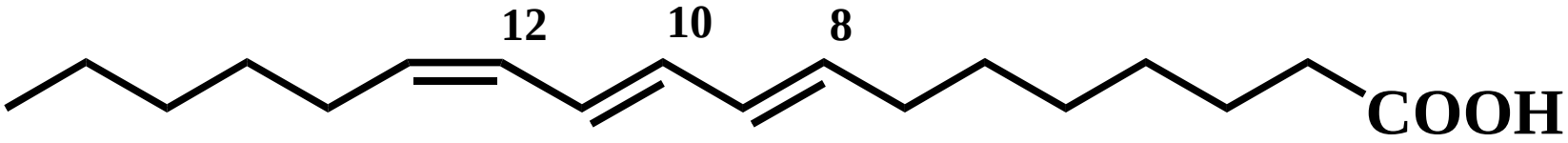


Petroselinsäure

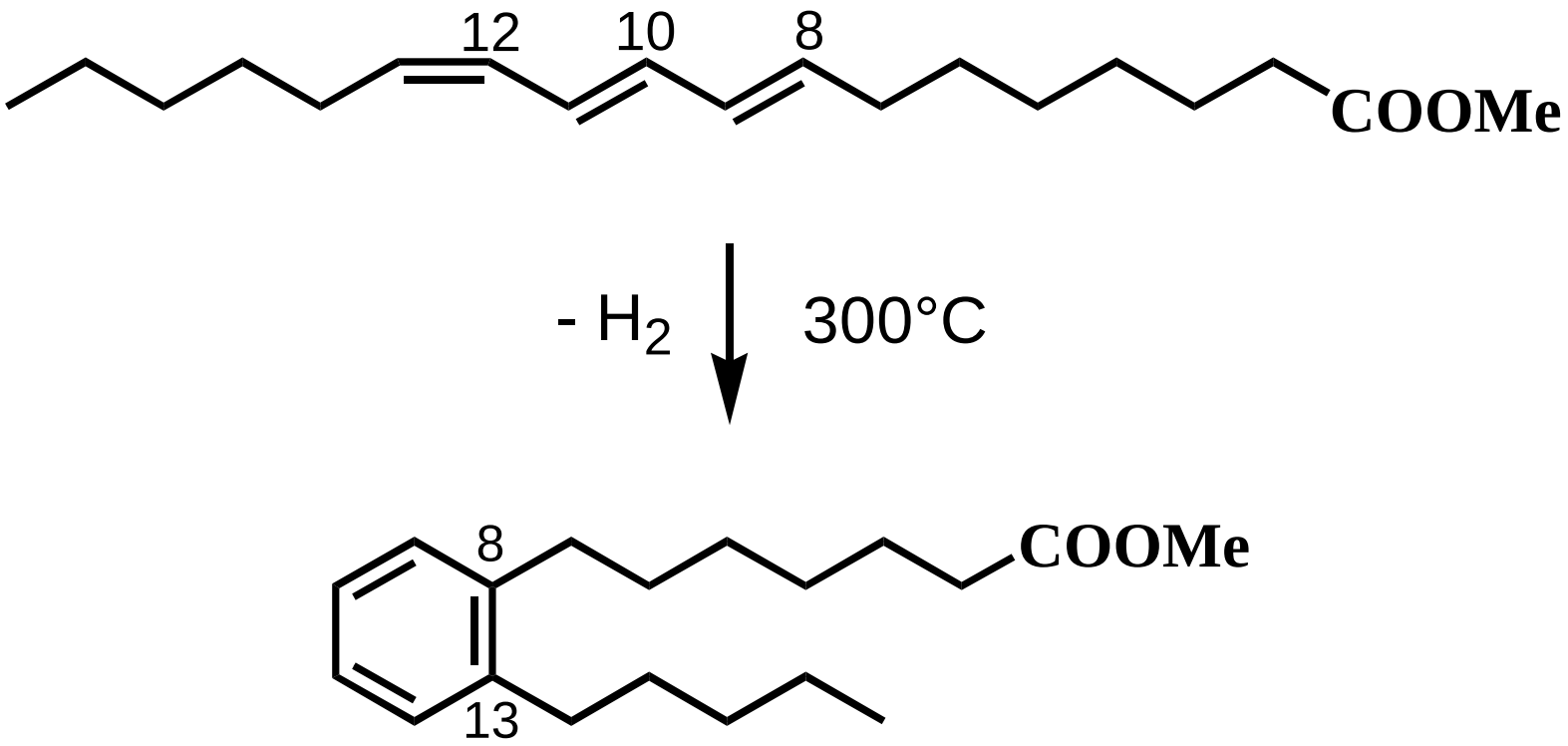


Calendula officinalis

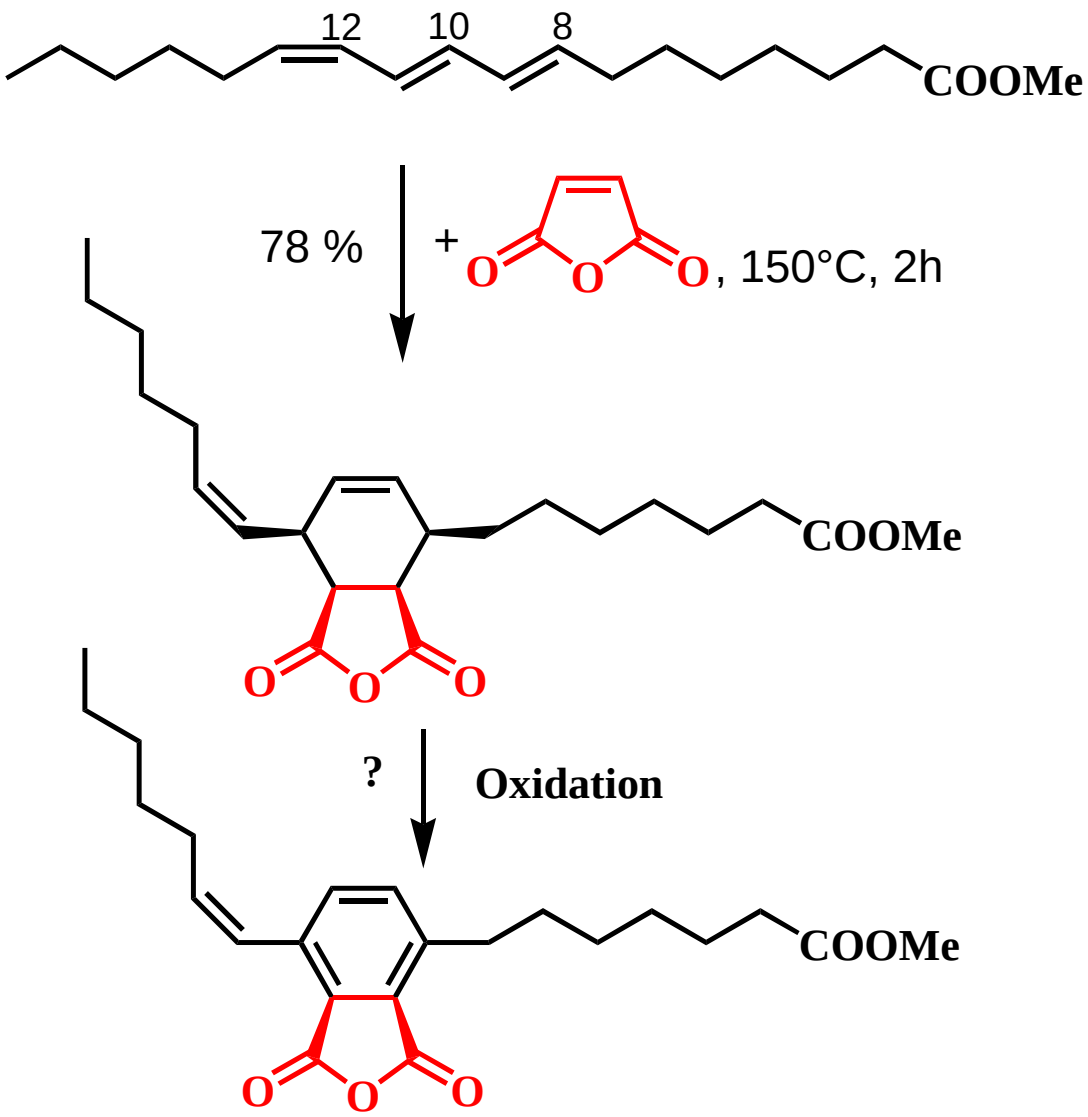




Electrocyclische Reaktion of Calendulamethylester



Synthese von Phthalsäurederivaten



Vernoniaöl aus *Vernonia galamensis*

Vernonia galamensis **ist eine einjährige, staudenartige Pflanze, die ihren Ursprung in den tropischen und subtropischen Regionen Afrikas aufweist und heutzutage in Zimbabwe, Kenia, Äthiopien und in Teilen von Südamerika kultiviert wird.**

Die Samen enthalten 40% Öl, bestehend aus:

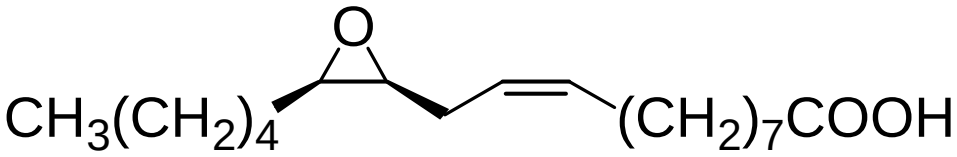
80% Vernolsäure

12% Linolensäure

4% Ölsäure

2% Stearinsäure

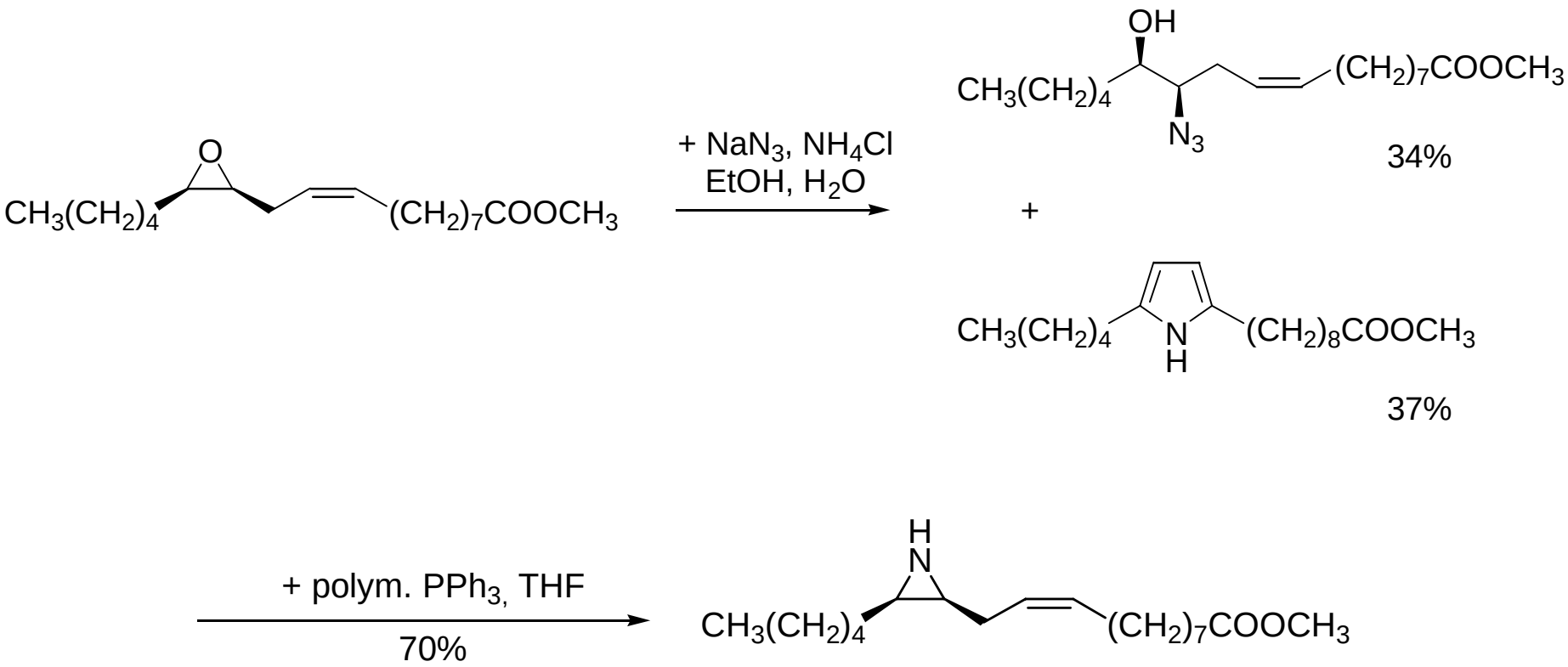
2% Palmitinsäure



Vernolsäure

Euphorbia lagascae **enthält bis zu 60% Vernolsäure!**

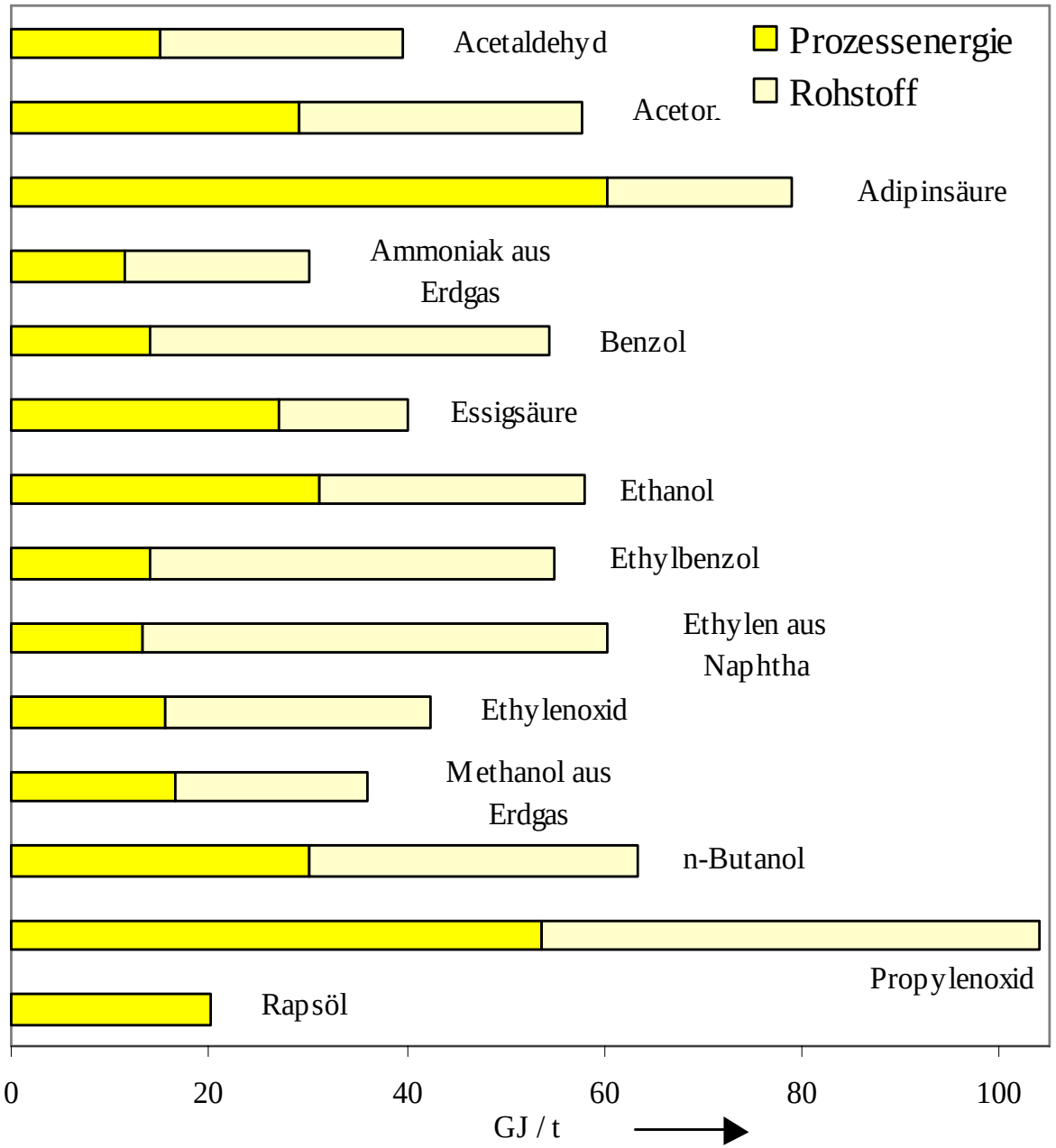
Synthese von *cis*-12,13-Epiminoölsäuremethylester



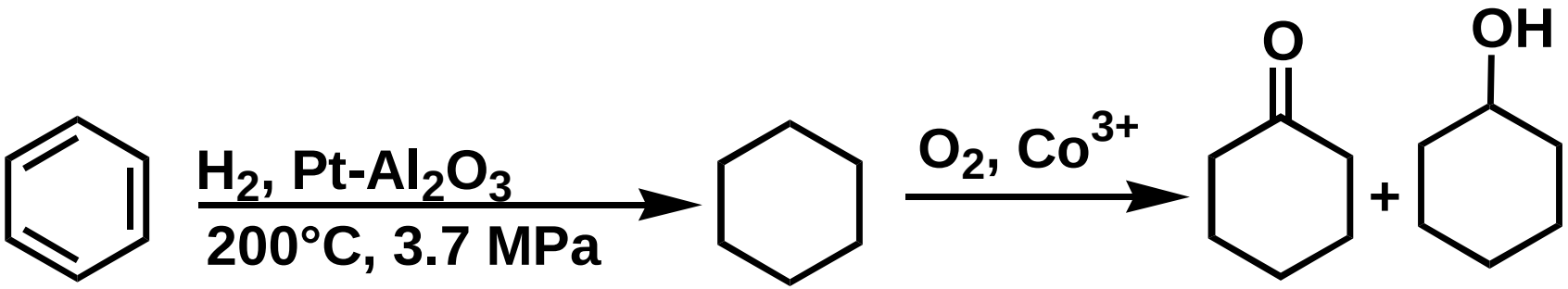
S. Fürmeier, J. O. Metzger, Eur. J. Org. Chem. **2003**, 649 – 659.

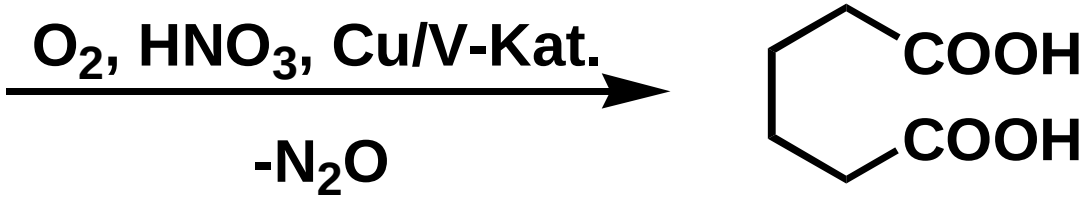
- Einleitung
- Oleochemie
- Neue Chemie mit Fetten und Ölen
- Neue Ölpflanzen
- Neue Basischemikalien
- Schluss

Kumulierter Energieaufwand (KEA) für wichtige Basischemikalien

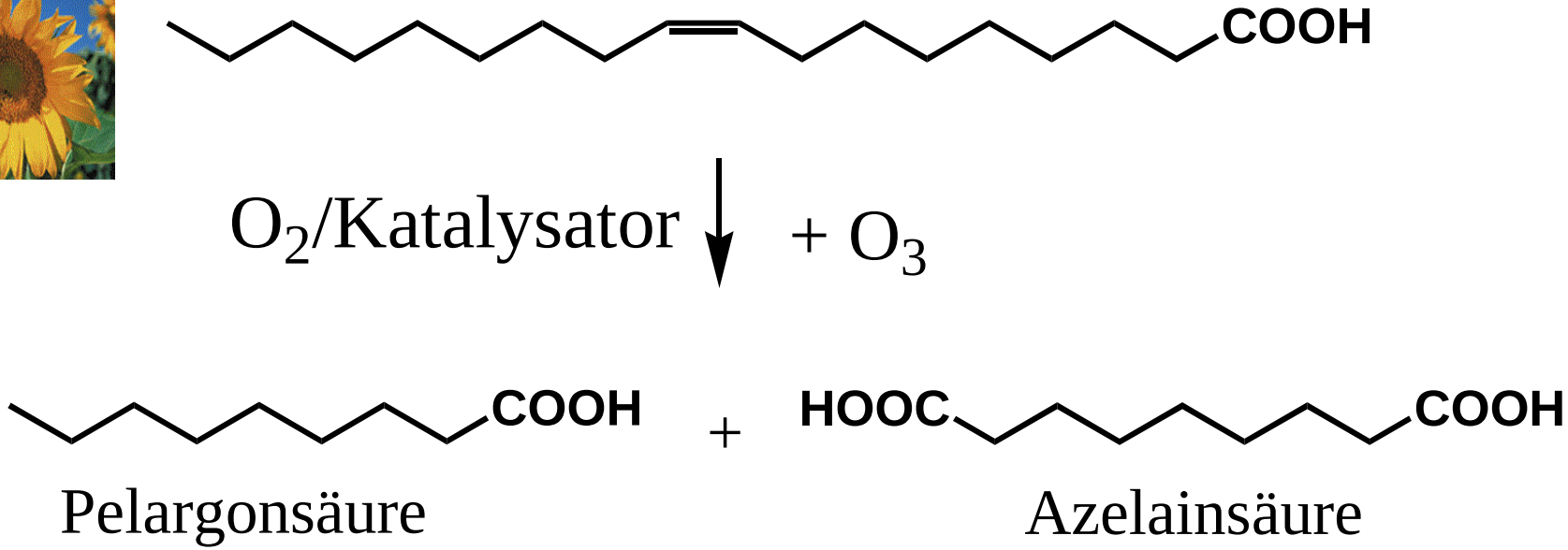


Adipinsäure: 2.3 Mill. t/a; KEA 80 GJ/t





Disäuren aus ungesättigten Fettsäuren

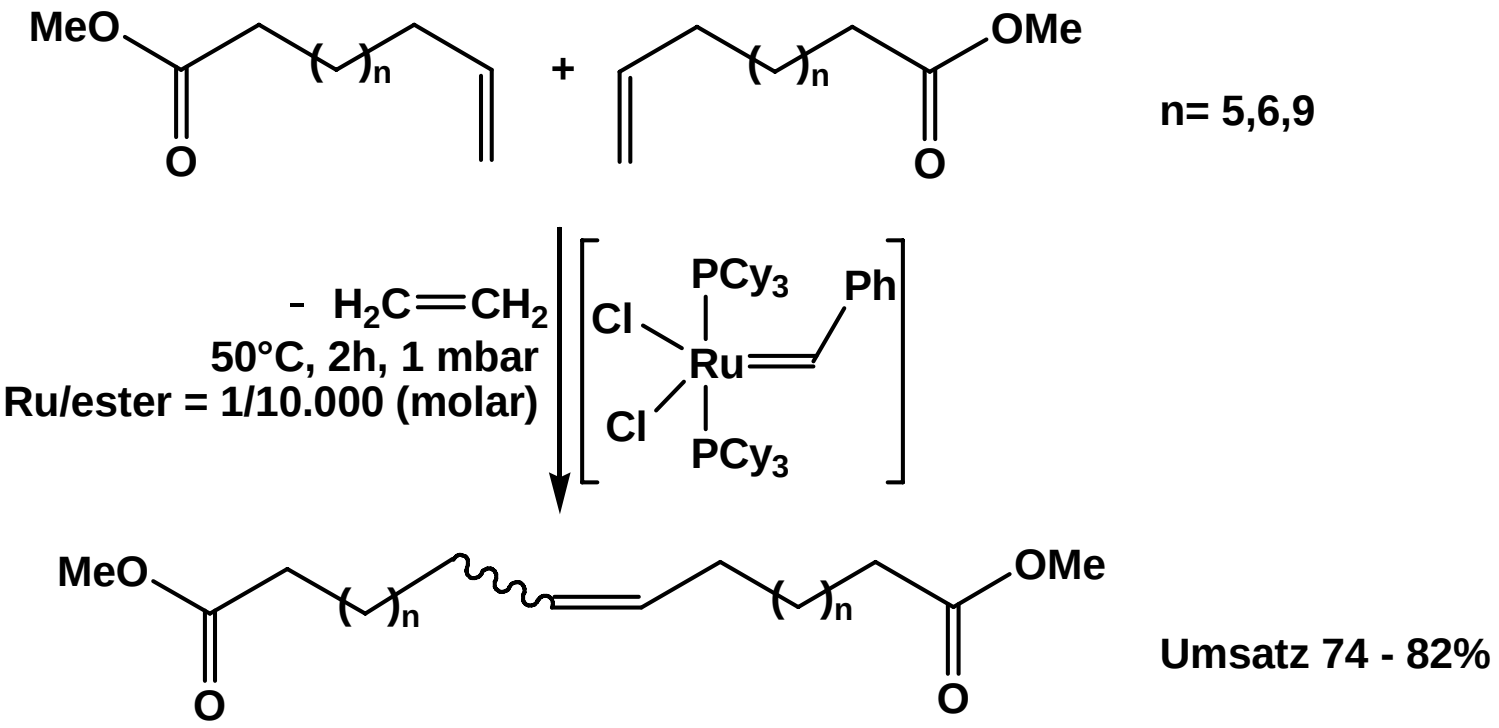


$HOOC(CH_2)_nCOOH$

n=4 aus Petroselinsäure

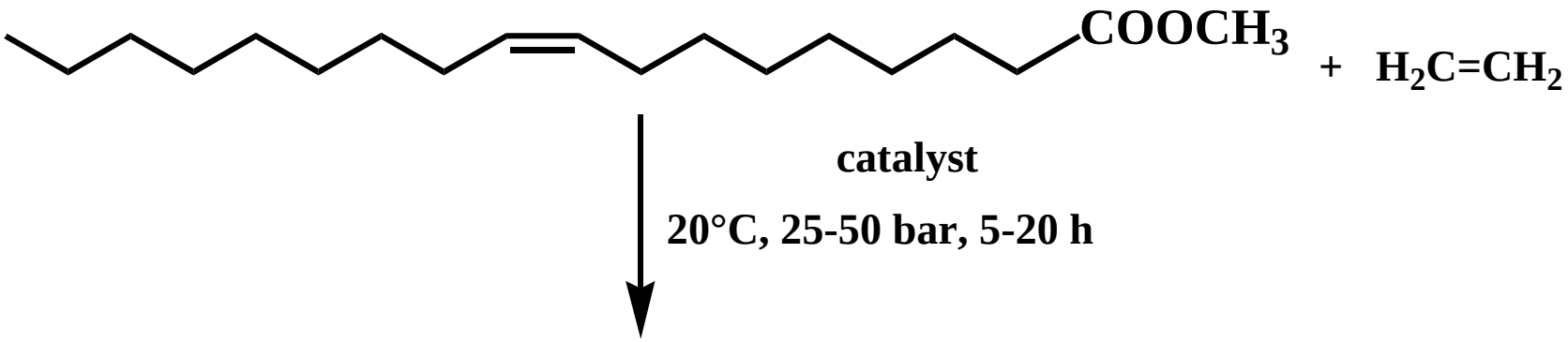
n=11 aus Erucasäure

Metathese von ω-ungesättigten Fettsäuremethylestern



S. Warwel, F. Büse, C. Demes, M. Kunz, M. Rüsch gen. Klaas, *Chemosphere* **2000**, *43*, 39

Cometathese von Ölsäuremethylester und Ethen

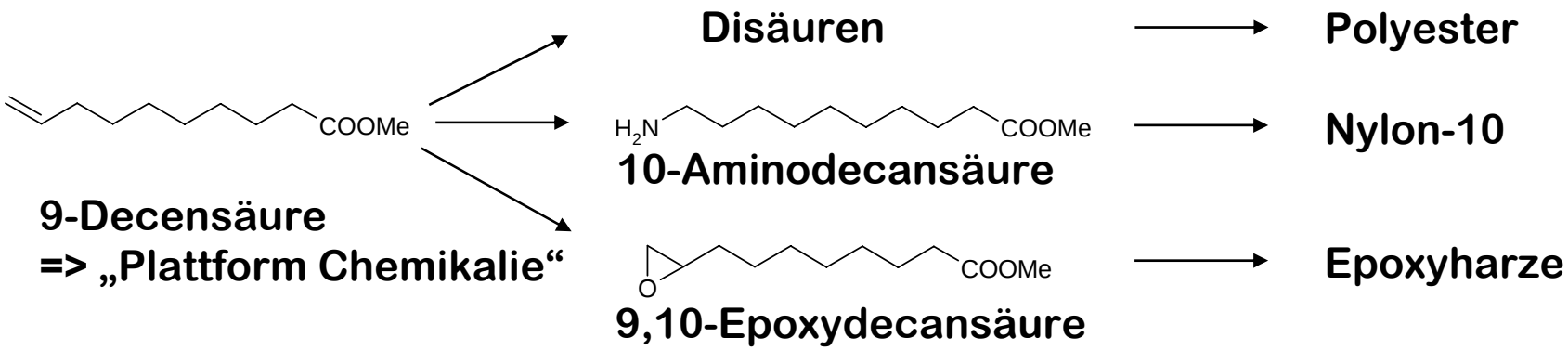


$CH_2{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$ + $H_2C{=}CHC_8H_{17}$

catalysts: $Re_2O_7{\cdot}B_2O_3$ / $Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ +$SnBu_4$
or CH_3ReO_3 + $B_2O_3{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$

S. Warwel et al.

9-Decensäure, eine Plattformchemikalie



Chem. Engn. News 15. 12. 2003, p. 17

Grubb´s Catalyst and Oleochemistry

March 31, 2005

Cargill and Materia (Grubbs) Announce Extension of Natural Oils to Chemicals Development Agreement

MINNEAPOLIS and PASADENA, Calif. – Cargill and Materia, Inc. today announced the expansion of a development agreement for Cargill's use of Materia's proprietary olefin metathesis technology for converting biobased oils to industrial chemicals, feedstocks and consumer products. The agreement provides Cargill an expanded field and exclusive license while providing Materia increased funding for accelerated research.

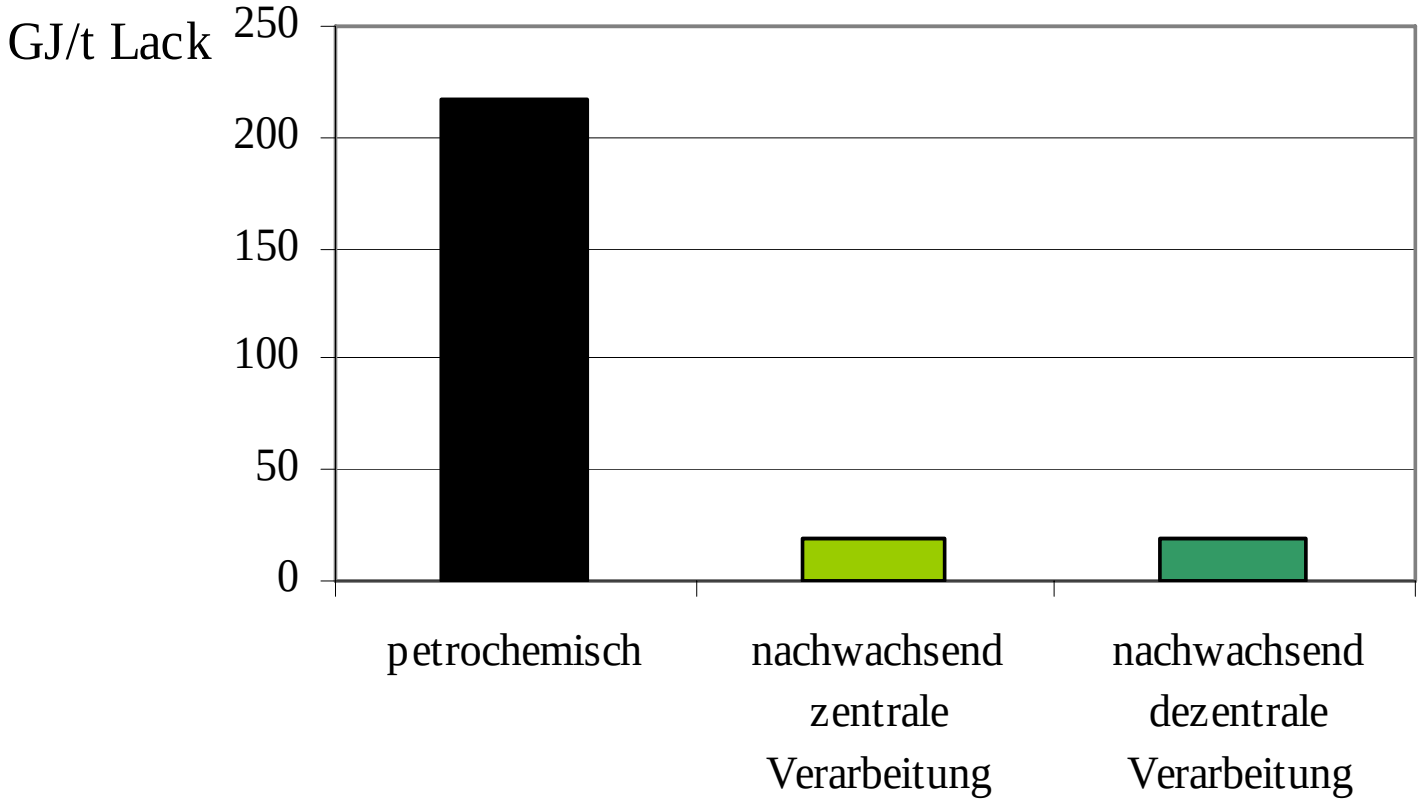
Kap. 4 Veränderung der Konsumgewohnheiten

Kap. 4.20 Kriterien und Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit und des Ressourcenverbrauchs während des gesamten Produktzyklus und des Produktionsprozesses.

Ökobilanzen (LCA, engl. life cycle assessment):

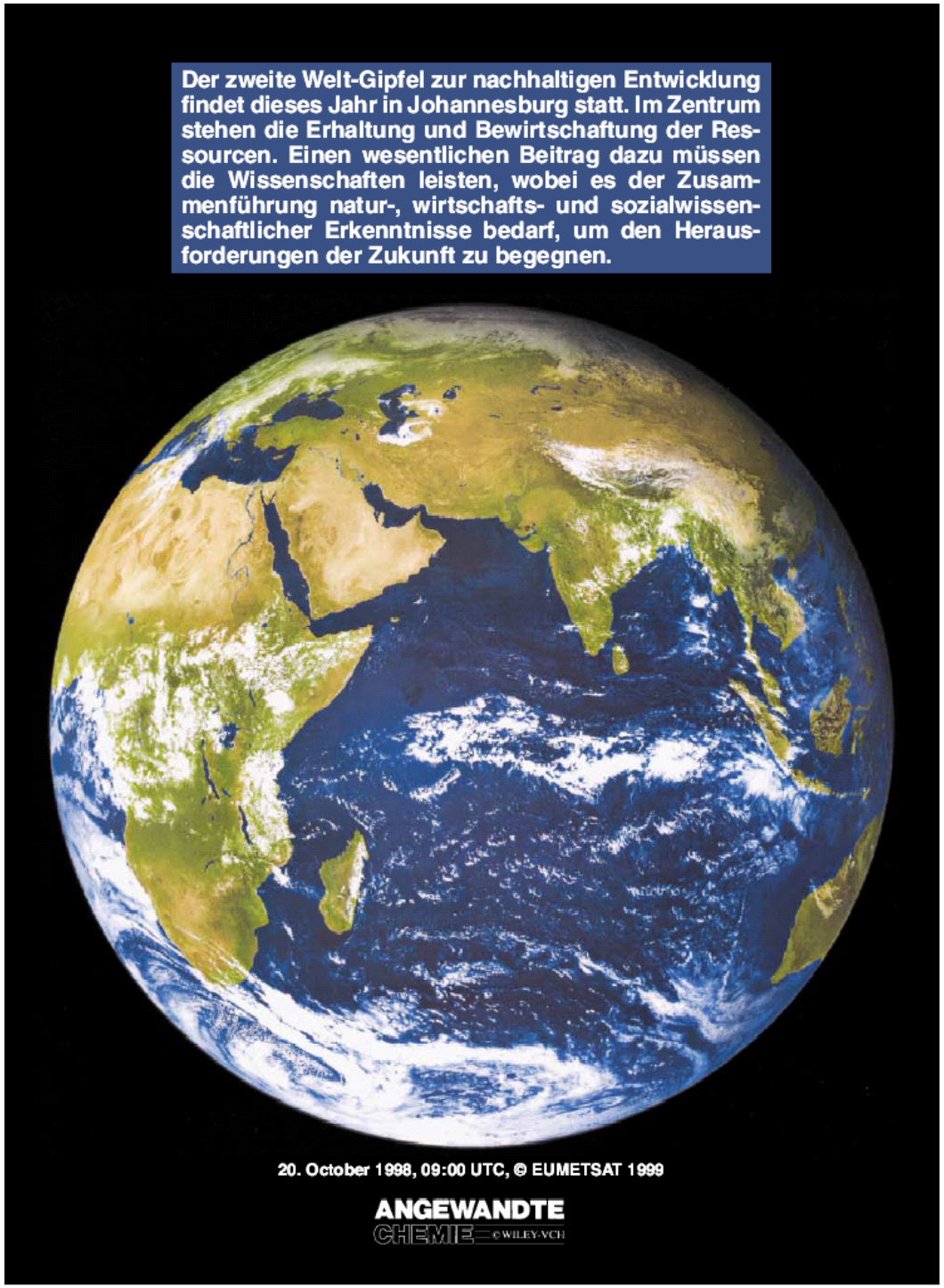
Ökobilanzen analysieren den gesamten Lebensweg (Produktlinie) eines Produktes (Entnahme und Aufbereitung von Rohstoffen, Herstellung, Distribution und Transport, Gebrauch, Verbrauch und Entsorgung), analysieren die ökologischen Wirkungen und bewerten die längs des Lebensweges auftretenden Stoff- und Energieumsätze und die daraus resultierenden Umweltbelastungen.

Ökobilanz: Vergleich von Erdöl und Leinöl basiertem Lack



Petrochemisch: Tripropylenglykoldiacrylat / Bisphenol A diglycidetheracrylat 1 : 1 – Nachwachsend: Leinölexpoxid. GER Kumulierter Energiebedarf; für CO_2- und NO_x-Emissionen sind die Relationen ähnlich.

A. Diehlmann, G. Kreisel, Universität Jena, **2000.**



M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, 10 Jahre nach Rio – Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung , Angew. Chem. **2002**, *114*, 402 – 425.