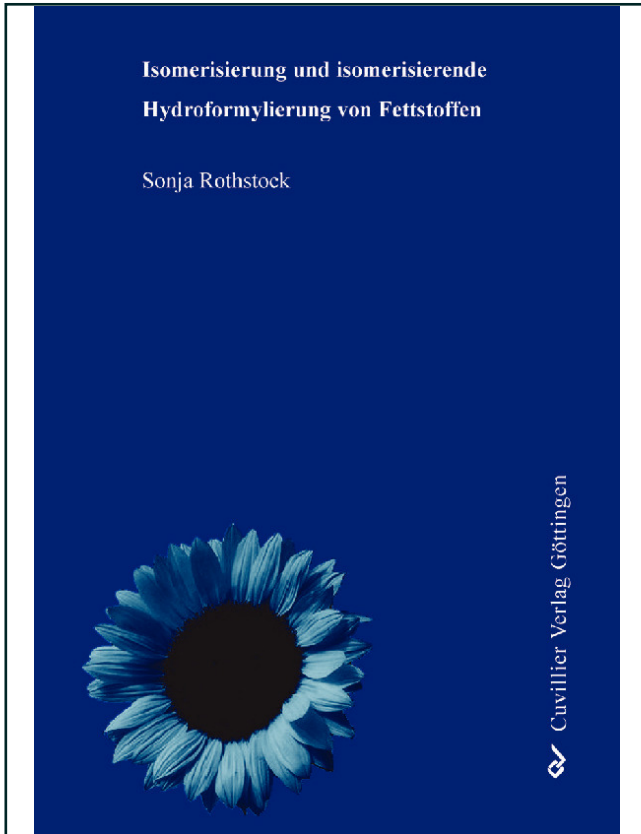




Sonja Rothstock (Autor)  
**Isomerisierung und isomerisierende  
Hydroformylierung von Fettstoffen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1413>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1. Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe werden traditionell für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind aus Pflanzen oder Pflanzenteilen gewonnene Farbstoffe, Lampen- und Schmieröle sowie Fasern für Textilien.

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe wurden in vielen Bereichen durch die Petrochemie verdrängt, gewinnt aber heute wieder an Bedeutung, da in den Zeiten der Erdölverknappung Alternativen vor allem für chemisch-technische Anwendungen gesucht werden. Zudem eröffnet der Anbau nachwachsender Rohstoffe eine neue Einnahmequelle für Landwirte, da hierfür die zur Vermeidung der Nahrungsmittelüberproduktion stillgelegten Flächen genutzt werden können.

Ölliefernde Pflanzen und die daraus gewonnenen Fette und Öle sind die am häufigsten eingesetzten erneuerbaren Rohstoffquellen in der chemischen Industrie [1]. Diese in Deutschland häufig aus Raps gewonnenen Rohstoffe werden hauptsächlich zu Biodiesel verarbeitet und dienen so der Energiegewinnung. Chemisch-technische Anwendungen hingegen spielen eine deutlich kleinere Rolle. Durch gezielte Veränderung des Fettsäurespektrums können maßgeschneiderte Rohstoffe für spezielle Anwendungen produziert werden.

Fette und Öle und die daraus hergestellten Fettsäuren und Derivate können vielfältig umgesetzt werden, da sie zum einen die Säuregruppe und außerdem häufig eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. In der oleochemischen Industrie werden ca. 90 % der Reaktionen an der Carboxylgruppe durchgeführt und nur 10 % aller Umsetzungen erfolgen an der Alkylkette [3].

Die Öle bzw. Fette können direkt als Edukt eingesetzt werden oder nach einer Umsetzung zu freien Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettalkoholen usw. als Ausgangsstoffe dienen. Hierdurch stehen schon vor Beginn einer Synthese verschiedene funktionelle Gruppen am Ausgangsmaterial zur Verfügung. Die verschiedenen Derivate zeigen stark unterschiedliche Reaktivitäten und Eigenschaften. Außerdem ergeben sich durch die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen in einer Fettsäure weitere Möglichkeiten. Beispielsweise können bei mehrfach ungesättigten Oleochemikalien selektiv eine oder mehrere Doppelbindungen umgesetzt werden.

Zudem können weitere Veränderungen vorgenommen werden, z.B. die Isomerisierung von Doppelbindungen. Hierbei können konjugierte Systeme entstehen oder die Doppelbindung kann von der Position innerhalb der Kohlenstoffkette an das Kettenende isomerisiert werden.

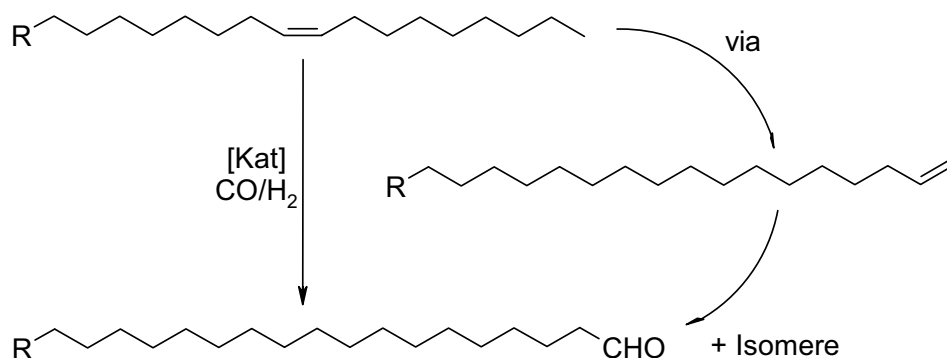
## 1. Einleitung

---

Dann ist es möglich, funktionelle Gruppen nicht nur in der Kohlenstoffkette, sondern auch endständig einzuführen. Es entstehen lineare, langkettige Moleküle, welche an beiden Enden gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen.

Beispielsweise kann an der Doppelbindung die von Otto Roelen 1938 bei der Ruhrchemie entdeckte Hydroformylierung erfolgen. Die Hydroformylierung von Fetten bzw. Fettstoffen wurde Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts u. a. von Frankel [69] untersucht. Zunächst wurden Cobaltkatalysatoren unter harten Reaktionsbedingungen verwendet, diese führten häufig zur Hydrierung der Formyl-Gruppe und somit zur Bildung von Alkoholen. Später wurden ligandenmodifizierte Rhodiumkatalysatoren eingesetzt, welche die Hydrierung unterdrückten und somit zum Erhalt der Formyl-Gruppe führen. Als Edukte dienen hier nicht nur die Fette und Öle, sondern auch Fettsäuremethylester und andere Fettstoffe.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die isomerisierende Hydroformylierung an ausgewählten Fettstoffen untersucht werden. Bei dieser Reaktionssequenz soll die interne Doppelbindung zunächst an das Kettenende isomerisiert werden und anschließend endständig hydroformyliert werden.



**Abb. 1.1:** Reaktionssequenz der isomerisierenden Hydroformylierung

Es entstehen langkettige Moleküle, die an den Enden jeweils eine funktionelle Gruppe tragen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Isomerisierung, da sich hierdurch erst das benötigte endständige Isomer bildet.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Nachwachsende Rohstoffe

Pflanzen und Tiere dienen nicht nur der Nahrungsmittelherstellung, sondern liefern Rohstoffe für die Energiegewinnung oder für chemisch-technische Anwendungen. Land- und forstwirtschaftlich erzeugte Farbstoffe, Lampenöle, Schmier- und Reinigungsmittel, Fasern, Brenn- und Kraftstoffe wurden in den vergangenen Jahrhunderten traditionell verwendet. Mit dem Aufkommen der Petrochemie wurden nachwachsende Rohstoffe nach und nach verdrängt. Heute ruht unsere Volkswirtschaft auf den Säulen Erdöl, Kohle und Erdgas. In der folgenden Abbildung ist der Anteil der fossilen und nachwachsenden Rohstoffe am globalen Verbrauch dargestellt.

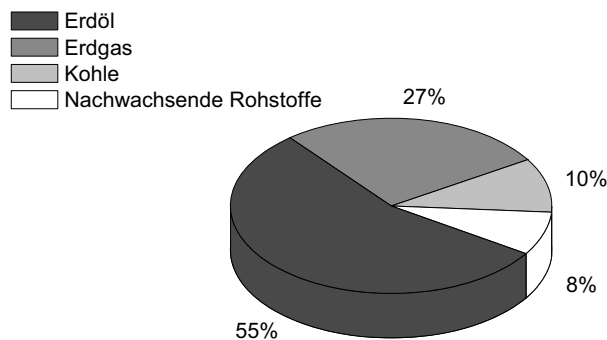


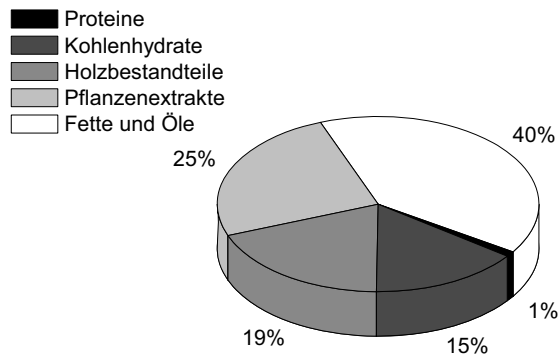
Abb. 2.1: Globaler Rohstoffverbrauch 2002 [1]

Da die fossilen Rohstoffe endlich sind und der globale Verbrauch stark ansteigt, haben sich die meisten Industriestaaten zum Ziel gesetzt, sich stärker auf nachwachsende Rohstoffe und eine nachhaltige Entwicklung zu konzentrieren. Bei der 1992 abgehaltenen Konferenz der Vereinten Nationen in Rio de Janeiro über Umwelt und Entwicklung wurden die wesentlichen Grundsätze und das Arbeitsprogramm „Agenda 21“ zur Verwirklichung einer nachhaltigen wirtschaftlichen und sozialen Entwicklung und des Umweltschutzes vereinbart. Im Jahre 2002 wurden diese Vorhaben bei dem Weltgipfel in Johannesburg nochmals bestätigt [2].

#### 2.1.1 Energie- und Industriepflanzen und ihre Bedeutung

Pflanzen, deren Inhaltsstoffe und/oder Bestandteile als Rohstoffe für chemisch-technische Anwendungen dienen, werden als Industriepflanzen bezeichnet.

Pflanzen, die als Energieträger eingesetzt werden, nennt man Energiepflanzen. Die energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe spielt im Vergleich der chemischen bzw. stofflichen Nutzung eine deutlich größere Rolle. In Abbildung 2.2 ist der Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen in der Industrie dargestellt.



**Abb. 2.2:** Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen in der chemischen Industrie 1998 [1]

Mit 40 % sind Fette und Öle die am häufigsten eingesetzten erneuerbaren Rohstoffquellen. Die wichtigste ölliefernde Pflanze in Deutschland ist der Raps. Der Rohstoff findet hauptsächlich als Biodiesel Verwendung und dient somit der Energieerzeugung. Ein geringerer Teil wird chemischen bzw. technischen Anwendungen zugeführt.

Neben den Ölpflanzen können Stärke- bzw. Zuckerpflanzen, wie zum Beispiel Kartoffel oder Zuckerrübe, durch Umwandlung in Ethanol zur Energiegewinnung genutzt werden. Die dritte Möglichkeit ist die Erzeugung von Strom und Wärme aus Biomasse. Hierzu können schnellwachsende Hölzer (Balsampappel, Weide), Chinaschilf, Getreide, Mais und Ölpflanzen verwendet werden [3].

Bei der Rohstoffgewinnung für chemisch-technische Anwendungen werden Stärke-, Zucker-, Faser-, Heil- und Gewürzpflanzen sowie farbstoffliefernde Pflanzen unterschieden.

Die z. B. aus Kartoffeln, Mais und Weizen gewonnene Stärke wird traditionell bei der Herstellung von Papier und Pappe, Klebstoffen (Tapetenkleister), Tabletten und Textilien verwendet.

Bei der Produktion von Gips-, Karton- und Faserplatten in der Baustoffindustrie werden ebenfalls Stärkederivate benötigt. Diese werden auch bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika sowie als Basis für Kunststoffe eingesetzt. Letzteres eröffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. Verpackungsmaterial, Folien und Schreibwaren. Zucker wird in Deutschland fast ausschließlich aus der Zuckerrübe gewonnen. Interessante Alternativen stellen die Zuckerhirse, Topinambur oder Zichorie dar.

In der chemischen Industrie werden Zucker als Nahrungsquelle für Bakterien eingesetzt, welche ihrerseits chemische Grundstoffe (z.B. Zitronensäure) herstellen. Zudem findet Zucker als Basis für die Herstellung von Medikamenten, Kosmetika und Kunststoffen Verwendung. Der deutliche Vorteil von Kunststoffen aus Stärke oder Zucker ist die biologische Abbaubarkeit [3].

Die wichtigste Faserpflanze in Deutschland ist der Faserlein (Flachs). Traditionell wird er bei der Herstellung von Kleidung und anderen Textilien verwendet. Durch das Aufkommen synthetischer Fasern wurde die Leinenproduktion zurückgedrängt, sie gewinnt in den letzten Jahren aber wieder an Bedeutung.

Bei der Textilienerzeugung anfallende Kurzfasern werden in der Baustoffindustrie zu Wärme- und Schalldämmstoffen verarbeitet. In Kupplungs- und Bremsbelägen können Leinfasern als Alternative zu Asbestfasern dienen.

Seit langem ist bekannt, dass einige Pflanzen in den Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüten, Früchten oder Samen Farbstoffe enthalten, die zum Färben von Textilien, Lebensmitteln, Holzschutzmitteln, Haut und Haaren geeignet sind. Einer der bekanntesten und in Europa wichtigsten Farbstoffe ist Indigo. Der einzige natürliche blaue Farbstoff wird aus dem Färberwaid gewonnen. Eine weitere wichtige und traditionell eingesetzte Pflanze ist die Färberdistel (Saflor). Als Färbepflanzen sind außerdem Kreuzdornbeeren, Zwiebelschalen, Krapp, Färberwau, Färbereiche, Berberitze und andere bekannt.

Gewürz- und Heilpflanzen haben eine lange Tradition. In Deutschland werden vornehmlich Petersilie, Dill, Zitronenmelisse, Schnittsellerie und Kerbel angebaut. Heil- und Gewürzpflanzen werden auch von der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie eingesetzt. Die benötigten Pflanzen bzw. Pflanzenbestandteile werden zum größten Teil importiert. Die Nachfrage nach Pharmazeutika auf pflanzlicher Basis ist steigend.

Die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe für chemisch-technische Anwendungen sind die Fette und Öle. Neben dem Raps werden auch Sonnenblume, Öllein, Senf, Leindotter u. a. zur Rohstoffgewinnung angebaut. Die bekannten Ölpflanzen liefern Rohstoffe mit unterschiedlichen Fettsäurespektren. Durch gezielte Zucht kann der Anteil bestimmter Fettsäuren erhöht werden, wie z. B. bei erucasäurearmen und -reichen Rapssorten. Die Anreicherung sowie das Vorkommen seltener Fettsäuren in bestimmten Pflanzen (Wolfsmilchgewächse, Koriander, Mohn, Ölmadie) sind für die Industrie besonders interessant, da so maßgeschneiderte Rohstoffe für spezielle Anwendungen produziert werden können. Beim Einsatz natürlicher Fette und Öle liegt der Vorteil ebenfalls in der biologischen Abbaubarkeit der hergestellten Produkte. Schmier- und Hydrauliköle auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

stellen bei der Verwendung in forst- und landwirtschaftlich genutzten Maschinen eine umweltfreundliche Alternative zu Produkten auf Basis fossiler Rohstoffe dar [3].

Der Anbau nachwachsender Rohstoffe für den Nichtnahrungsmittelbereich ist auch für die Land- und Forstwirtschaft vorteilhaft. Der Staat hat die Landwirte dazu verpflichtet, einen bestimmten Teil ihrer Ackerfläche stillzulegen, um eine Nahrungsmittelüberproduktion zu vermeiden. Diese Stilllegungsflächen können für die Herstellung nachwachsender Rohstoffe verwendet werden, was ebenfalls positiv hinsichtlich des Fruchtwechsels ist [4].

Anfang der 90er wurden in Deutschland auf ca. 300 000 ha nachwachsende Rohstoffe angebaut. Im Jahre 2003 war die Anbaufläche bereits auf 835 000 ha angewachsen. Durch die stetige Zunahme standen im Jahre 2005 bereits 1,4 Mio. ha für nachwachsende Rohstoffe zur Verfügung. Das sind ca. 12 % der deutschen Ackerfläche. Die Welterzeugung der 10 wichtigsten Ölsaaten betrug im Wirtschaftsjahr 2004/2005 381 Mio. t [5].

### **2.1.2 Gewinnung von Fettstoffen aus Ölpflanzen**

Pflanzen speichern in ihren Samen und in ihrem Fruchtfleisch Fette und Öle. Zur Gewinnung dieser Fettstoffe wird der Rohstoff gereinigt und gegebenenfalls von der Schale befreit. Anschließend wird das Material mit Hilfe von Walzen zerkleinert. Je nach Art des eingesetzten Rohstoffs stehen verschiedene Walzen zur Verfügung.

Vor dem Pressen wird ein auf den Rohstoff abgestimmter Feuchtigkeitsgehalt eingestellt. Zudem erfolgt sehr häufig eine thermische Vorbehandlung, zu starkes Erwärmen führt allerdings zu einem Qualitätsverlust beim gewonnenen Öl bzw. Fett. Bei den meisten modernen Verfahren kommen kontinuierliche Pressen zum Einsatz. In einzelnen Fällen, vor allem bei speziellen Ölen, werden diskontinuierliche Pressen verwendet. Nach dem Pressen verbleiben ca. 15-25 % Öl bzw. Fett im Presskuchen.

Durch die anschließende Extraktion wird der Fettgehalt auf 1-2 % verringert. Beim Einsatz von Rohstoffen mit einem Fettgehalt von 20 % oder weniger entfällt das Pressen; die Entölung erfolgt durch Extraktion. Das Material wird ebenfalls vorher zerkleinert. Das Extraktionsmittel darf nicht giftig und muss leicht zurück zu gewinnen sein. Zudem sollte es nur die Glyceride extrahieren, d. h. unerwünschte Bestandteile, wie einige Geruchs- oder Farbstoffe sollten im Rohstoff verbleiben. In den meisten Fällen wird Hexan eingesetzt. Für die Extraktion stehen eine Reihe diskontinuierlicher und kontinuierlicher Verfahren zur Verfügung [6][7].

Das gewonnene Öl wird anschließend raffiniert, um unerwünschte Bestandteile, die den Geschmack, die Stabilität, das Aussehen oder die Weiterverarbeitung beeinflussen, zu entfernen.