

1. Einleitung

1.1. Nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie

In der heutigen Zeit, in der die herkömmliche Ressource der Chemischen Industrie, das Erdöl, knapper wird und immer aufwendigere Verfahren benötigt werden um Öl aus Ölsanden und -schiefern zu extrahieren und immer größere Anstrengungen unternommen werden um Ölressourcen aus der Tiefsee auszu-beuten gibt es eine erhöhte Nachfrage nach neuen Rohstoffen für die chemische Industrie.[10, 11] Ein wichtiges Kriterium ist hierbei die Energieeffizienz und Nachhaltigkeit dieser Ressourcen. Aus diesem Grunde bieten sich nachwachsende Rohstoffe zur Nutzung als Ressource für Chemikalien an.[12]

In Abbildung 1.1 sind einige nachwachsende Rohstoffe dargestellt. Eine mögliche Nutzung als Brennstoff, um das wachsende weltweite Bedürfnis nach Mobilität zu befriedigen, ist bei vielen dieser Rohstoffe denkbar und es wird auch daran geforscht. Eine Nutzung als Schmierstoff hingegen ist nur bei Fetten und Ölen direkt ersichtlich. Diese Fette und Öle aus nachwachsenden Quellen können tierischer oder pflanzlicher Art sein. Da die wachsende Weltbevölkerung nicht nur einen wachsenden Bedarf an Energie bzw. Brennstoffen, sondern auch einen wachsenden Nahrungsbedarf hat, ist es wich-

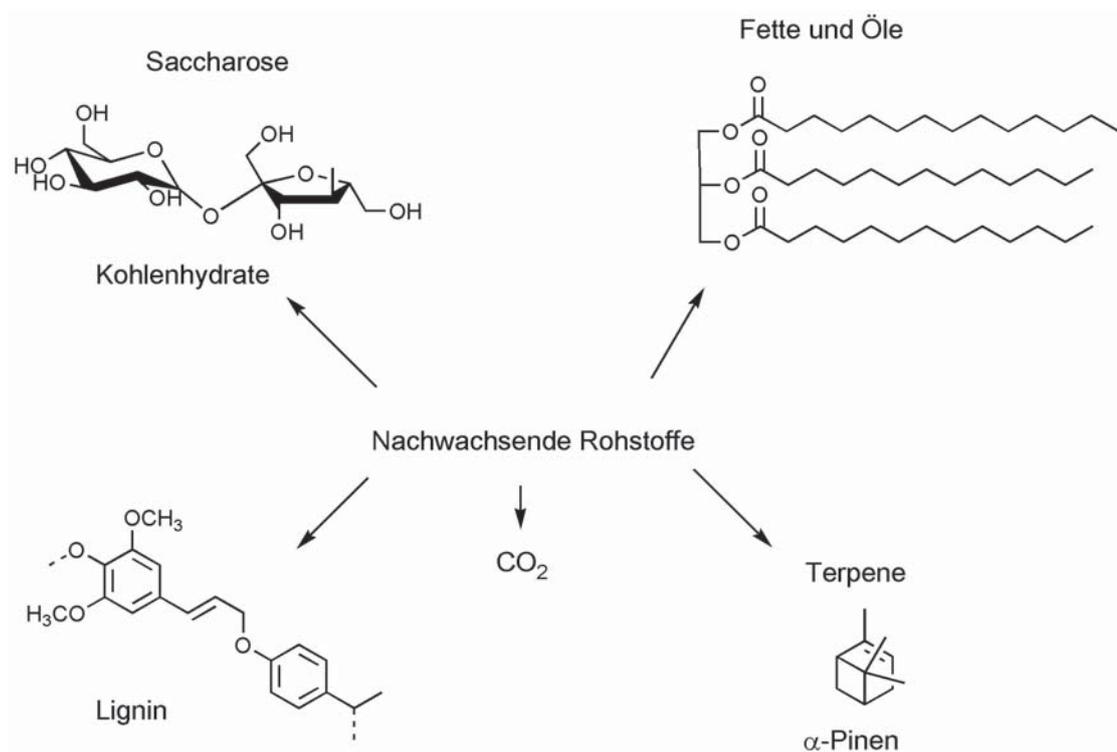


Abbildung 1.1.: Nachwachsende Rohstoffe (nach [1])

tig, dass nachwachsende Ressourcen für die chemische Industrie möglichst nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen.[7] Aus diesem Grunde sind tierische Fette und Öle denen aus pflanzlichen Quellen als Rohstoff z.B. zur Synthese von Schmierstoffen vorzuziehen, da sie ohnehin als Abfall bei der Fleischproduktion anfallen und in großen Mengen verfügbar sind, wogegen pflanzliche Öle ein wichtiger Bestandteil der Nahrungsmittelproduktion sind.

1.2. Grundlegende Entwicklung der Nutzung von Schmierstoffen

Die bekannte geschichtliche Entwicklung von Schmierstoffen geht fast so weit zurück wie die überlieferte Menschheitsgeschichte. So verwendeten die Ägypter um 1400 v.Chr. Mischungen aus Tierfett oder Olivenöl und Kalk für die Schmierung ihrer Streitwagenachsen. Um 780 v. Chr. entdeckten die Chinesen reibungsmindernde Eigenschaften von Mischungen aus Pflanzenölen und Bleipulver.

Das deutsche Wort "Schmieren" kommt vom mittelhochdeutschen Wort "smer". Mit diesem Wort bezeichneten unsere Verfahren rohes Tierfett, das zum Schmieren der Karren zur Verminderung von Reibung und Verschleiß diente.

Die wichtigste Aufgabe eines Schmierstoffes ist es, die Reibung zwischen beweglichen Bauteilen und somit deren Verschleiß zu verringern. In der heutigen Zeit, in der Energie und Rohstoffe zunehmend knapper werden, wird verstärkt ein Augenmerk auf die Leistungsfähigkeit von Schmierstoffen zur Verringerung von Reibung und die dadurch mögliche Einsparung von Energie gelegt. Gleichzeitig werden umweltliche Gesichtspunkte zunehmend wichtiger.

Die heutzutage in der Industrie gebräuchlichen Schmierstoffe werden meist auf Mineralölbasis produziert. Zusätzlich sind den Schmierstoffen durchschnittlich 7% verschiedenste Additive beigemischt.[13] Diese Additive haben die Aufgabe, die Leistungsfähigkeit des Öls zu verbessern und somit Wartungsintervalle von Maschinen zu verlängern. Da sie jedoch z.T. Schwermetallsalze, Phosphorverbindungen und andere natur-schädigende Chemikalien enthalten, sind sie aus ökologischer

Sicht eher als bedenklich einzuschätzen. Es kann angenommen werden, dass momentan in etwa 50 % aller eingesetzten Schmierstoffe auf direktem oder indirektem Wege in die Umwelt gelangen.[14] Dies ist aus ökologischer Sicht als sehr bedenklich einzuschätzen. Da die Schmierstoffe auf Mineralölbasis auch mit dem Gebrauch des Öls als Energiequelle und Rohstoff für die chemische Industrie konkurrieren, wird zunehmend nach möglichen Alternativen gesucht, diese Funktionsflüssigkeiten durch solche auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen zu ersetzen.

1.3. Schmierstoffe

Schmierstoffe sind generell mineralölbasiert oder biogenen Ursprungs. Die Zusammensetzung kann bei beiden stark variieren. In Tabelle 1.1 ist die Zusammensetzung einiger wichtiger biogener Rohstoffe für Oleochemikalien angegeben.

Tabelle 1.1.: Zusammensetzung einiger biogener Öle nach [7], modifiziert.

Abk.	Raps	Soja- bohne	Sonnen- blume	HOSO	Schweine- fett	Talg
C16:0	4	9	6	3	1-4	2-8
C18:0	2	3	4	4	20-28	24-27
C18:1	60	60	68	83	5-14	18-29
C18:2	24	24	22	6	41-51	40-50
C18:3	10	4			2-15	1-5
C20:0						
C20:4					0.5-1	

Da natürliche Fette und Öle eine strukturbedingte Oxidationsanfälligkeit aufweisen, ist es nicht möglich, diese als solche als Schmierstoff einzusetzen.[15, 16] Die strukturbedingten Angriffsstellen für Sauerstoff sind vor allem die allylischen Positionen sowie das β -Wasserstoffatom im Glycerin.[17] Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, die ungesättigten Stellen im Molekül möglichst mit verzweigten Ketten zu modifizieren und das Glycerin möglichst vorher umzuestern.[18, 19]

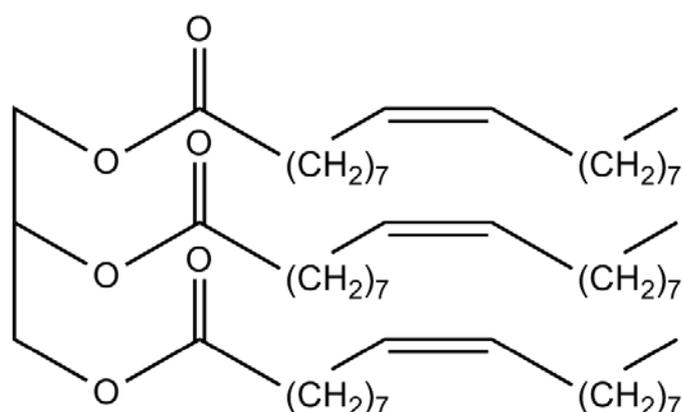


Abbildung 1.2.: Das GTO-Molekül mit seinen allylischen Angriffsstellen für Sauerstoff und dem β -Wasserstoff des Glycerins.

1.4. Green Chemistry

Die Grüne Chemie oder “Green Chemistry” ist heutzutage bei der Entwicklung von neuen Verfahren besonders zu beachten da sie umweltliche Gesichtspunkte in den Vordergrund stellt. Im Jahre 1998 wurden von ANASTAS und WARNER 12 Punkte definiert, die für eine nachhaltige Nutzung chemischer Ressourcen sprechen:[20]

1. *Umweltverschmutzung vermeiden*: Es ist besser, Abfall zu vermeiden als ihn zu recyceln oder zu entsorgen.
2. *Atomeffizienz*: Neu entwickelte Synthesen sollten einen großen Teil der Edukte in den Produkten enthalten.
3. *Weniger gefährliche Synthesen bevorzugen*: Sofern es möglich ist, sollten zur Synthese immer die Stoffe bevorzugt werden, die weniger gefährlich sind.
4. *Sicherere Chemikalien designen*: Bei der Entwicklung neuer Chemikalien sollte deren Toxizität möglichst minimiert werden.
5. *Sicherere Lösungsmittel bzw. Vermeidung ebendieser*: Bei der Wahl des Lösungsmittels sollte das am wenigsten gefährliche bevorzugt werden sofern ein Einsatz ebendieser nicht ganz vermieden werden kann.
6. *Energieeffizienz*: Neu entwickelte Prozesse sollten ein möglichst hohes Maß an Energieeffizienz aufweisen um eine Umweltbelastung zu minimieren.
7. *Einsatz erneuerbarer Rohstoffe*: Die Rohstoffe für neu entwickelte Prozesse sollten aus erneuerbaren Rohstoffen stammen da für diese eine Ökobilanz positiver ausfällt.
8. *Derivatisierung vermeiden*: Die Derivatisierung von Chemikalien (z.B. durch Schutzgruppen) sollte vermieden werden da so zusätzliche Syntheseschritte anfallen die Abfall produzieren.
9. *Katalyse bevorzugen*: Selektive Katalysatoren sind günstiger als stöchiometrisch einzusetzende Chemikalien.

10. *Abbaubare Produkte designen*: Bei der Produktion von großtonnagigen chemischen Produkten sollte auf deren Abbaubarkeit geachtet werden um deren Anreicherung in der Umwelt bzw. deren notwendige Entsorgung zu vermeiden.
11. *Echtzeitanalyse zur Vermeidung von toxischen Substanzen*: Um in einem Prozess anfallende toxische Substanzen möglichst frühzeitig zu finden ist es nötig schon während der Prozessentwicklung darauf zu achten und eine geeignete Analytik einzusetzen.
12. *Inhärent sicherere Chemie zur Vermeidung von Unfällen*: Für die chemische Synthese sollten solche Substanzen gewählt werden, die das Unfallrisiko (z.B. Explosion, Verbrennung, Verätzung) minimieren.

Diese Punkte sind zu beachten, wenn neue Prozesse entwickelt werden. Unter diesen Gesichtspunkten ist die hier entwickelte Schmierstoffsynthese betrachtet worden.

1.5. Funktionalisierung von Oleochemikalien

In Abbildung 1.3 sind industriell wichtige Reaktionen von Oleochemikalien dargestellt. Diese Reaktionen werden allesamt in großtonnagigem Maßstab durchgeführt. Die wichtigsten Quellen für diese Chemikalien sind Soja- und Palmöl mit einer Jahresproduktion von insgesamt 130 Mt.[2]

So liefert die OZONOLYSE Azelainsäure (Diester mit 2-Ethylhexanol als Weichmacher für Kunststoffe bzw. pharmazeutischer Wirkstoff) und Pelargonsäure (Einsatz zur Herstellung

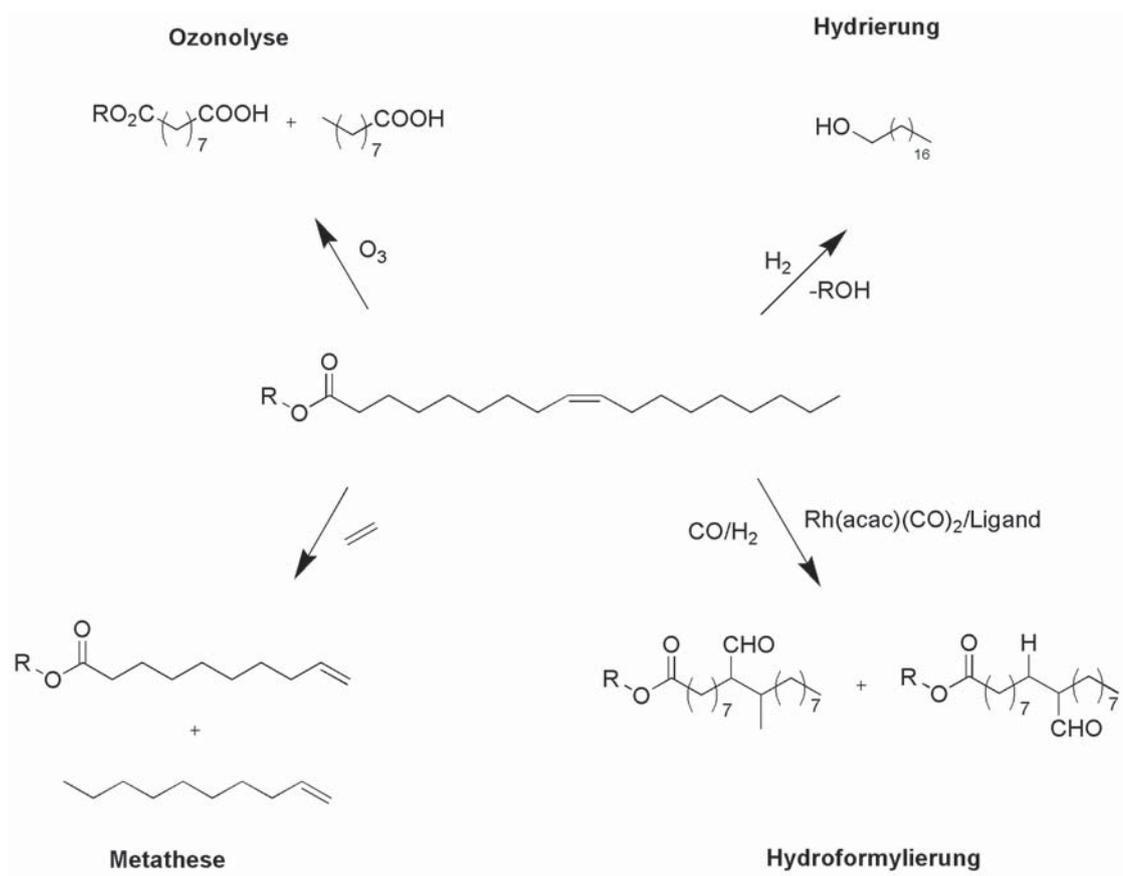


Abbildung 1.3.: Industriell weit verbreitete Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Oleochemikalien (nach [2])

von Schmierstoffen, Alkydharzen und Weichmachern), die HYDRIERUNG führt zu Fettalkoholen die in Detergentien eingesetzt werden. Die METATHESE mit Ethen liefert Decen bzw. Decensäuremethylester als Synthesebausteine. Über HYDROFORMYLIERUNGSREAKTIONEN sind schließlich Aldehyde zugänglich, die eine weit gefächerte Folgechemie erlauben.