

Polyethylen aus der Natur

David J. Cole-Hamilton*

α,ω -Diester · Carbonylierungen · Naturöle ·

Oleochemikalien · Polyester

Wie wird unser Leben in etwa 40 Jahren^[1] aussehen, wenn das Öl zur Neige geht? Den meisten Menschen kommt bei dieser Frage sogleich in den Sinn, wie sie wohl Auto fahren oder mit dem Flugzeug fliegen werden – dieses Problem ist aber mehr oder weniger gelöst, denn wir können Wasserstoff aus der erneuerbaren, kerntechnischen oder solargetriebenen Elektrolyse von Wasser nutzen. Als Chemiker denken wir indes auch an die vielen Erzeugnisse der Erdölindustrie: Shampoos, Geschirrspülmittel, Schmierstoffe, Cremes und all die Kunststoffe, die uns im täglichen Leben begegnen. Welche Kohlenstoffquelle werden wir wohl anstelle von Öl benutzen, um diese Dinge herzustellen? Auf kurze Sicht könnten wir Kohle nutzen, die noch einige hundert Jahre verfügbar ist, und tatsächlich gibt es bereits riesige Anlagen, die Kohle in eine ähnliche Produktpalette von Kohlenwasserstoffen überführen, wie sie in Ölraffinerien produziert werden.^[2] Auf lange Sicht jedoch – aber durchaus auch kurzfristig, wenn es um die Verringerung der CO₂-Emissionen geht –, müssen wir auf erneuerbare Formen von Kohlenstoff zurückgreifen, also auf Pflanzen. Hier begegnet uns der Kohlenstoff in recht unterschiedlichen Formen – aber vielleicht können wir diese Formen von Kohlenstoff nutzbar machen, um all die Produkte herzustellen, die wir brauchen.

Als ein Beispiel kommt Polyethylen in vielen verschiedenen Formen vor: hoch- und niederdicht, linear und hyperverzweigt. Es wird durch Polymerisation von Ethylen hergestellt (Abbildung 1), entweder traditionell durch radikalische Reaktionen oder mithilfe von Ziegler-Katalysatoren, in neuerer Zeit aber auch durch Single-Site-Metallocenkatalysatoren oder späte Übergangsmetallkatalysatoren, die oftmals Stickstoffdonorliganden enthalten, die eine feine Steuerung der Mikrostruktur und Polydispersität ermöglichen.^[3,4] Der Einsatz von Polyethylen reicht von Plastiktüten und -flaschen bis hin zu gewaltigen Gaspipelines. Das zur Herstellung benötigte Ethylen kommt aus der Ölraffinierung und wurde in der Vergangenheit als ein billiger Rohstoff betrachtet, da es nicht Teil des Kraftstoffpools ist, beim Cracken aber als ein Hauptprodukt anfällt. Seit einiger Zeit ist aber zu beobachten, dass Ethylen zunehmend kostbarer wird: Während Ethylen zwar traditionell für die Ethanolherstellung durch Hydratation verwendet wird, erscheint nun die umge-

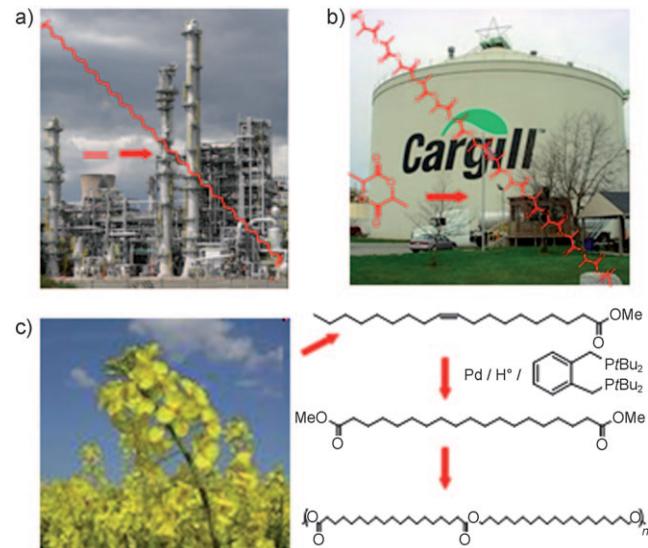


Abbildung 1. Polymere aus: a) Ethylen aus Erdöl, b) Lactid aus Fermentationsprozessen und c) Methyloleat aus Pflanzen.

kehrte Reaktion – die Dehydratation von Ethanol zu Ethylen – als kommerziell attraktiver, denn der Preis für Ethylen ist mit dem Ölpreis gestiegen, und Ethanol ist leicht verfügbar aus der Fermentation von Zucker oder, über Methanol, anderen Kohlenstoffquellen wie Kohle und Erdgas.

Es gibt etliche Bestrebungen, Ersatzrohstoffe für Polyethylen aus natürlichen Quellen zu erschließen.^[5] Dow-Cargill vertreibt bereits Polymilchsäure, die ein Ersatzstoff für manche Formen von Polyethylen sein kann. Polymilchsäure wird durch Polymerisation von Lactid hergestellt, einem cyclischen Molekül, das durch Erhitzen von Milchsäure unter Wasserabspaltung gebildet wird (Abbildung 1b). Die Milchsäure wiederum stammt aus Fermentationsvorgängen – manche hefeartigen Organismen ergeben bei der Fermentation von Zucker Milchsäure statt Ethanol. Fermentationen können im großen Maßstab unter milden Bedingungen betrieben werden, stellen aber einen Extraschritt dar und liefern nur verdünnte Lösungen des gewünschten Produkts. Darüber hinaus können Mikroorganismen empfindlich sein und sterben, obwohl sie sich natürlich auch fortpflanzen. Chemische Wege zur Synthese von Ersatzpolymeren wären sehr attraktiv, zumal wenn die Möglichkeit bestünde, Polyethylen mit charakteristischen Eigenschaften zu erzeugen. Während Polyethylen ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, weist Polymilchsäure zwei Sauerstoffatome je drei

[*] Prof. D. J. Cole-Hamilton

EaStCHEM, School of Chemistry, University of St. Andrews
St. Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
Fax: (+44) 1334-463-808
E-Mail: djc@st-and.ac.uk

Kohlenstoffatomen auf. Dies macht Polymilchsäure polarer und verleiht ihr Eigenschaften, mit denen sie sich vom Polyethylen unterscheidet. Sie ist außerdem biologisch abbaubar, was ein großer Vorteil für Plastiktüten und -flaschen ist, die Fertigung von Gaspipelines aber selbstredend ausschließt.

Aus diesem Grund suchen Wissenschaftler nach Wegen zur Herstellung von Polymeren aus natürlichen Quellen, die in ihrer Zusammensetzung dem Polyethylen näherkommen. Dies ist der Punkt, an dem eine jüngste Veröffentlichung von Quinzler und Mecking mit dem Titel „Linear Semicrystalline Polyesters from Fatty Acids by Complete Feedstock Molecule Utilization“ ins Spiel kommt.^[6] Die Autoren entwickelten eine neue Methode zur Herstellung von geradkettigen Polymeren mit sehr geringem Sauerstoffgehalt ausgehend von Oleochemikalien wie Methyloleat. Oleochemikalien stammen aus natürlichen Ölen von Pflanzen wie Raps, Sonnenblumen, Oliven usw. Oftmals liegen sie als Triglyceridester vor, man kann sie aber abbauen zu Glycerin und langkettigen Fettsäuren oder -estern, die bis zu drei Doppelbindungen bei Kettenlängen zwischen 12 und 24 Kohlenstoffatomen aufweisen. Tatsächlich ist dies die gesamte Grundlage der Birodieselindustrie, wo die Fettsäuren zur Herstellung von Diesel eingesetzt werden. Anstatt die Fettsäuren zu verbrennen, besteht aber nun die Idee darin, sie als Rohstoff für hochwertigere Materialien, etwa Ersatzstoffe für Polyethylen, zu nutzen. Dieser Ansatz bietet den Vorzug, dass die Öle ohne Fermentierung direkt aus den Pflanzen gewonnen werden, dass sie in hohen Konzentrationen vorliegen können und dass die Produktion der Fettsäuremoleküle nur einen einfachen chemischen Verarbeitungsschritt erfordert, nämlich die Umesterung der Triglyceride mit Methanol.

Quinzler und Mecking wollten Polyester herstellen, in denen lange Kohlenwasserstoffketten über Esterbrücken verbunden sind. Um dies zu bewerkstelligen, wurden Monomere benötigt, die eine Esterfunktion an den zwei Enden einer langen Kette tragen. Der bis vor kurzem einzige Weg, um solche Monomere aus Oleochemikalien zu gewinnen, war die Selbstmetathese von Methyloleat, einem C₁₈-Fettsäureester mit einer Doppelbindung in der Mitte der Kette. Die Metathese wird durch Grubbs-Rutheniumkomplexe katalysiert und liefert ein Alken und einen α,ω-Diester mit jeweils 18 C-Atomen und einer zentralen Doppelbindung. Nach Hydrierung kann das Dimethyl-1,18-octadecdioat zur Synthese von Kondensationspolymeren wie Polyester eingesetzt werden. Der Nachteil dieses sehr sauberen Prozesses ist, dass nur die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Moleküle genutzt wird.

Vor kurzem wurde eine alternative Methode entwickelt, die die Umwandlung des gesamten Methyloleats in einen α,ω-Diester ermöglicht.^[7] Im Zentrum dieser Methode steht ein bemerkenswerter Palladium-Katalysator mit einem speziellen Liganden, Bis(di-*tert*-butylphosphanyl methyl)benzol (Abbildung 1c). Dieser Katalysator war erstmals eingesetzt worden, um Methylpropanoat durch Addition von Kohlenmonoxid und Methanol an Ethylen herzustellen.^[8] Der Prozess wurde kürzlich kommerzialisiert und liefert 100000 Tonnen Methylpropanoat pro Jahr als Teil einer umweltschonenden Synthese von Methylmethacrylat, dem zur Herstellung von Perspex verwendeten Monomer. (Die alte Syn-

theseroute verwendete Aceton und Blausäure und produzierte über eine Tonne Abfall pro Tonne Produkt. Der einzige „Abfall“, der beim neuen Prozess anfällt, sind geringe Mengen Wasser.) Folgestudien zeigten, dass dieser Katalysator auch langkettige Alkene in Ester verwandeln kann, sogar wenn sich die Doppelbindung in der Mitte der Kette befindet.^[9] Bemerkenswerterweise wird die neue Estergruppe stets am Kettenende eingeführt (> 95%). Obgleich die erforderliche Isomerisierung der Doppelbindung thermodynamisch ungünstig ist, wird die Doppelbindung nur dann per Carbonylierung abgefangen, wenn sie sich am Ende der Kette befindet. Ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureester liefern selektiv α,ω-Diester, selbst wenn die Doppelbindung mit der Esterbindung konjugiert ist oder tief in der Kette liegt.^[7] Methyloleat führt somit zu dem α,ω-Diester Dimethyl-1,19-nonadecdioat (Abbildung 1c).^[7] Dieses Molekül ist für die Bildung von Polyester ideal, und es ermöglicht vor allem die Nutzung der gesamten Ausgangsstoff. Quinzler und Mecking optimierten die Reaktion, sodass sie am Ende sehr reines Dimethyl-1,19-nonadecdioat erhielten.

Reinheit ist ein entscheidender Faktor, um gute Polymereigenschaften zu erhalten – was man aber außerdem noch braucht ist ein α,ω-Dialkohol als Reaktionspartner. Quinzler und Mecking stellten diesen Dialkohol durch Reduktion der Diesters und Reinigung des Produkts her, sodass also beide Komponenten in sehr hohen Ausbeuten aus dem Methyloleat gewonnen werden und die gesamten Kohlenstoffatome enthalten. Zur Verknüpfung des Alkohols mit den Estergruppen wurde eine Standardkondensationspolymerisation angewendet, die zur Bildung eines langkettigen Moleküls mit alternierenden C₁₇- und C₁₉-Ketten führt, die über Estergruppen verbunden sind. Die Verbindung ist linear und weist nur zwei Sauerstoffatome je 19 Kohlenstoffatome auf, sodass ihre Eigenschaften sehr ähnlich zum Polyethylen sind. Um ein Produkt mit noch größerer Ähnlichkeit zum Polyethylen zu erhalten, wurde eine noch längere Ausgangsverbindung eingesetzt (Methylerucat mit 23 Kohlenstoffatomen; verfügbar aus Raps oder Krambepflanzen).

Der beschriebene Prozess liefert einen exzellenten Ersatzstoff für lineares niederdichtetes Polyethylen. Er nutzt den gesamten Kohlenstoff des Öls, lässt sich gut durchführen und ergibt hohe Ausbeuten eines Materials, das biologisch besser abbaubar sein sollte als Polyethylen selbst.

Wie kann der Prozess verbessert werden? Die Autoren weisen darauf hin, dass die Synthese des Dialkohols aus dem Diester (Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid) nicht ideal ist. Die Verwendung eines der für die Esterhydrierung entwickelten Katalysatoren wäre sicherlich eine Verbesserung.^[10] Darüber hinaus ist die Fraktionierung der Fettsäureester zur Isolierung von reinem Methyloleat ein energieintensiver Schritt. Allerdings wurde berichtet,^[7] dass der gleiche gesättigte Diester aus Methyloleat, Methyllinoleat und Methyllinolenat (mit einer, zwei bzw. drei Doppelbindungen) erhalten wird, sodass eine Fraktionierung möglicherweise nicht nötig ist und Estergemische eingesetzt werden könnten. Zwar wird eine Fraktionierung des Naturöls in unterschiedliche Kettenlängen vorzunehmen sein – dies ist aber einfacher zu bewerkstelligen als die Trennung von Estern gleicher Kettenlänge, die sich nur in der Zahl der Dop-

pelbindungen unterscheiden. Der beschriebene Prozess liefert einen Ersatzstoff für lineares niederdichtetes Polyethylen (geeignet für Plastiktaschen), man könnte aber auch über eine gezielte Vernetzung nachdenken. Hierzu könnte man auf verbliebene Doppelbindungen zurückgreifen, sofern nicht alle Doppelbindungen im Methylolinoleat oder Methylolinolat entfernt wurden. Oder aber man könnte einen etwas weniger selektiven Katalysator für Methylolinoleat verwenden, der mehr als zwei Estergruppen in die Kette einführt. Dies würde für eine statistische Vernetzung sorgen und ein Material ergeben, das mehr dem hochdichten Polyethylen ähnelt, wie es z.B. für Gaspipelines verwendet wird. Der Diester könnte auch als Additiv genutzt werden, um damit die Eigenschaften anderer Polyester zu verändern, oder er könnte in Polymerisationen mit anderen Monomeren eingesetzt werden. Es gibt viel zu tun auf diesem Gebiet – der Anfang ist aber gemacht.

Eingegangen am 30. April 2010
Online veröffentlicht am 13. September 2010

-
- [1] BP, Statistical Review of Energy, **2009**, <http://bp.com>.
 - [2] A. de Klerk, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1249–1279.
 - [3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
 - [4] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203.
 - [5] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1096–1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078–1085.
 - [6] D. Quinzler, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4402–4404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4306–4308.
 - [7] C. Jiménez-Rodríguez, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 878–881.
 - [8] G. R. Eastham, R. P. Tooze, X. L. Wang, K. Whiston, World Patent 96/19434, **1996**.
 - [9] C. Jiménez-Rodríguez, D. F. Foster, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2004**, 1720–1721.
 - [10] M. Kilner, D. V. Tyers, S. P. Crabtree, M. A. Wood, World Patent 03/09328, **2003**.