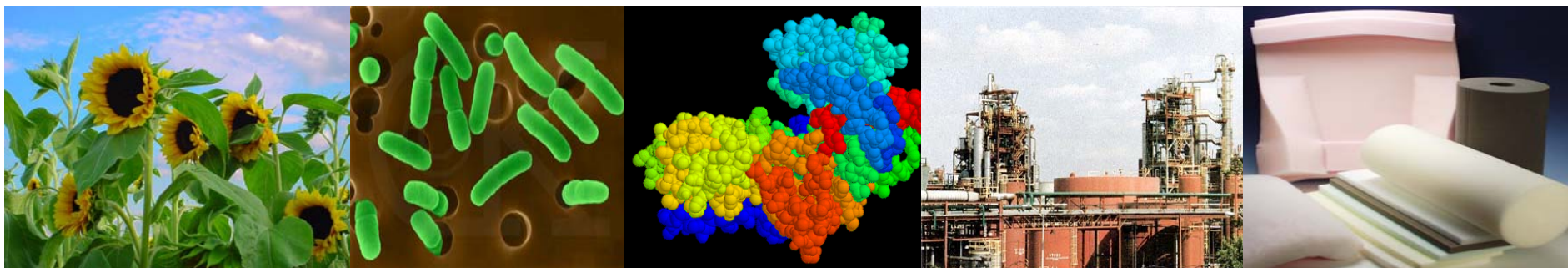


Die Natur als chemische Fabrik

Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe



Thomas Hirth

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal

Gliederung

1. Einleitung
2. Rohstoffe
3. Prozesse
4. Produkte
5. Zusammenfassung und Ausblick

DER SPIEGEL

Nr. 39/29.09.07
Deutschland: 3,50 €



SPIEGEL-SERIE

Der neue Kalte Krieg

KAMPF UM DIE ROHstoffe

DER SPIEGEL

Nr. 7/12.2.07
Deutschland: 3,50 €

SPIEGEL-SERIE: DIE ZUKUNFT DER ENERGIEVERSORGUNG

VERHEIZTE ENERGIE

DAS MEGA-KRAFTWERK ZU HAUSE: SPAREN!

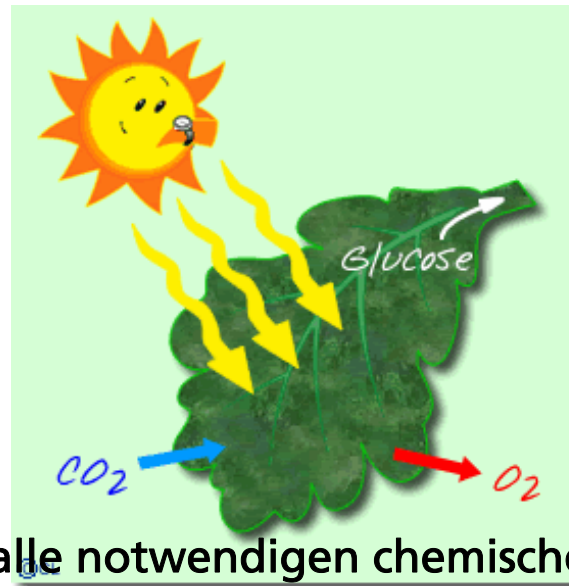
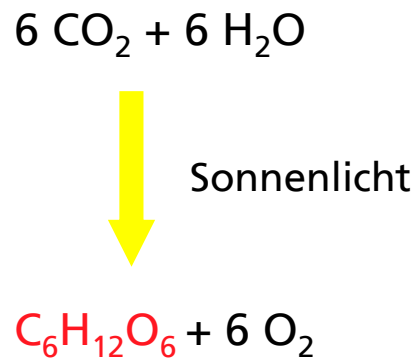
www.spiegel.de

Soziales

2000

Lösungsstrategie?

Die Natur als chemische Fabrik – Nutzung der Syntheseleistung der Natur



"Offensichtlich geht man davon aus, dass alle notwendigen chemischen Methoden grundlegend bekannt sind und dass sie ohne Probleme auf Biomasse angewendet werden können"

"Dies ist ein Irrtum" (J. Metzger, Nachr. 4 (2003), 458)

"Die Natur ist der Ursprung aller Dinge"

Thales, 6. Jhd. v. Chr.



Die Natur als chemische Fabrik

Nachhaltige Entwicklungss



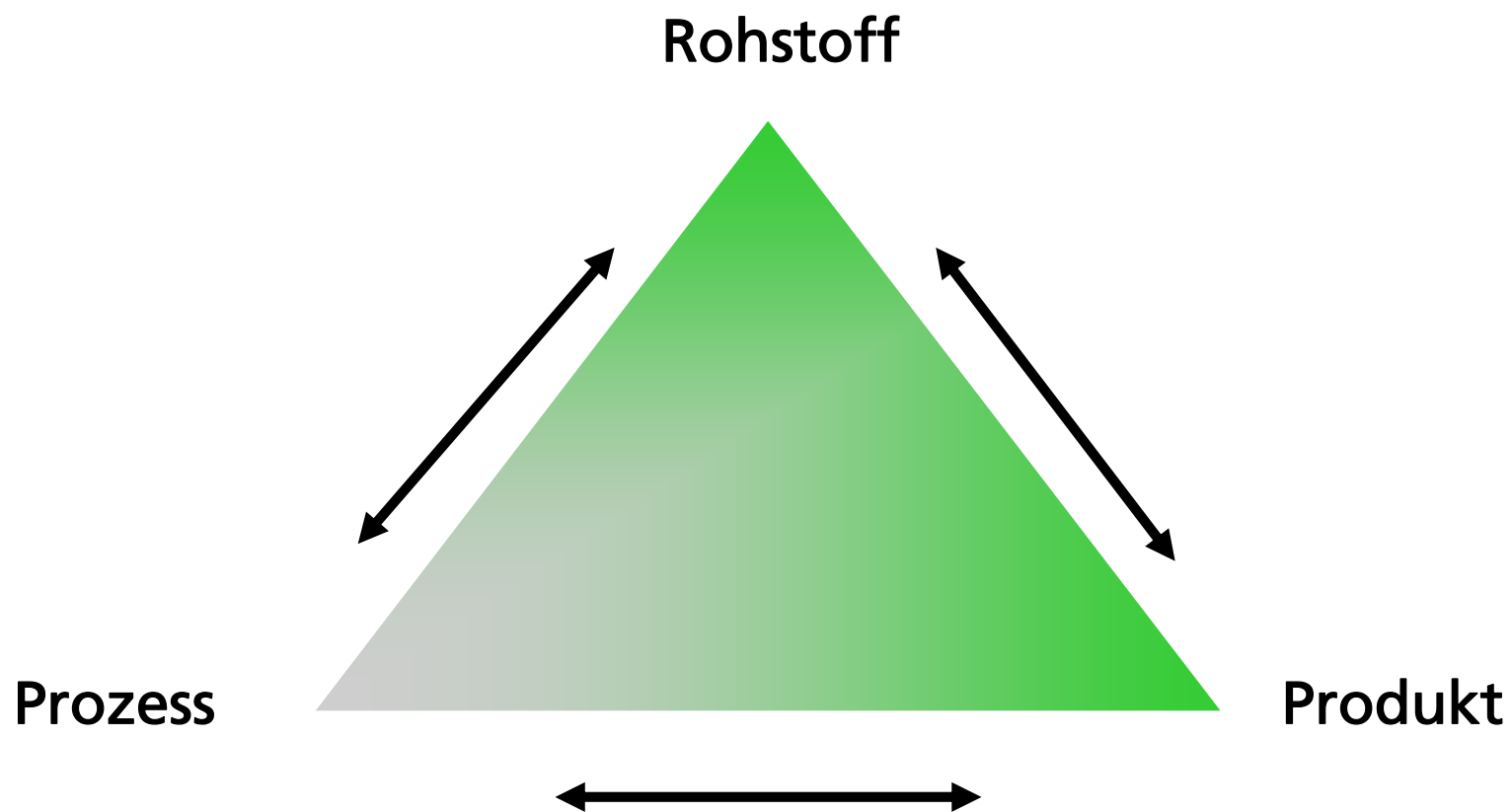
stofflic
offe

29.09.2007



Quelle

Fraunhofer Institut Chemische Technologie

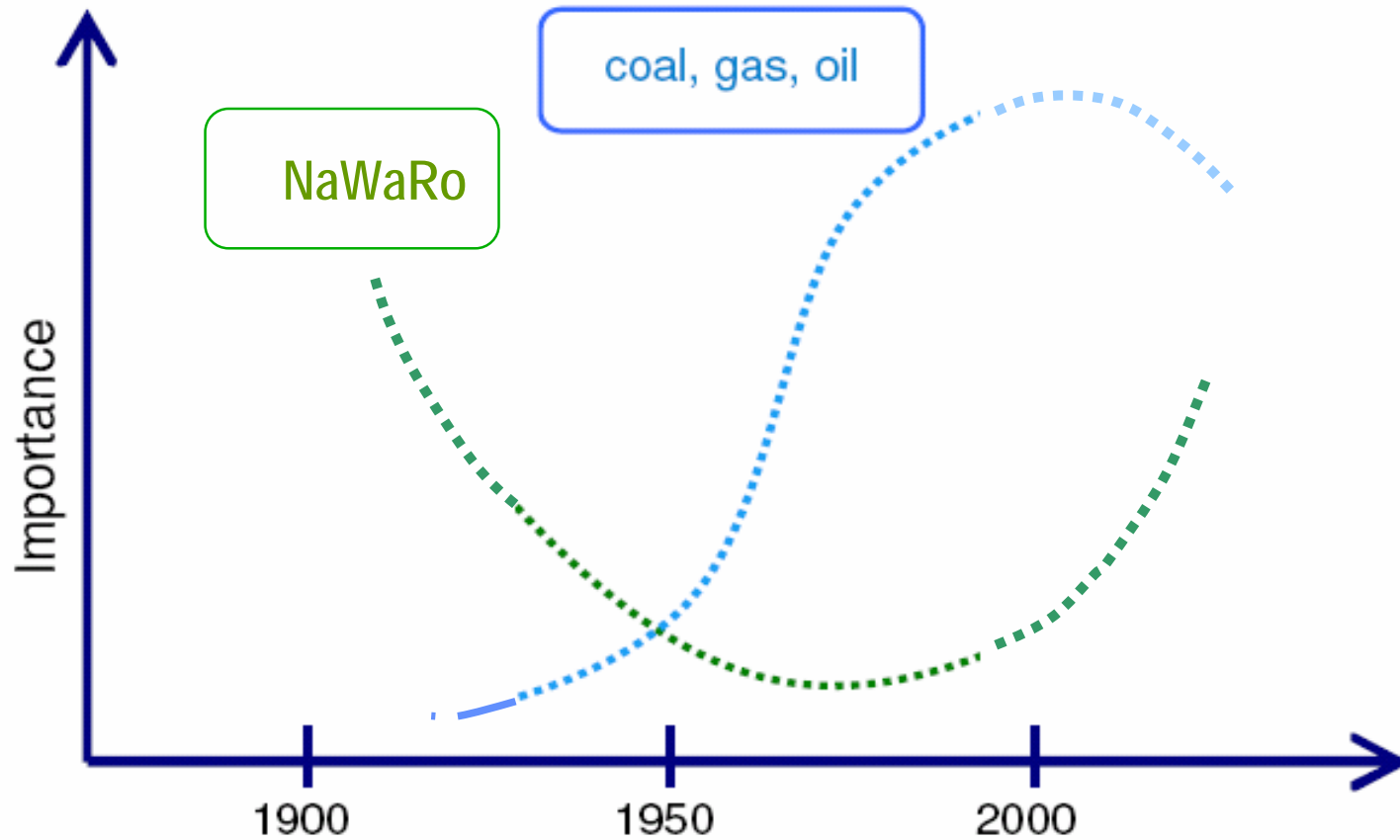


- 
- **Nachwachsende Rohstoffe** sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht im Nahrungsbereich verwendet werden. Sie können stofflich oder energetisch genutzt werden.

Biomasse ist die Gesamtmasse an organischem Material in einem definierten Ökosystem, die biochemisch produziert worden ist. Sie enthält die Masse aller Lebewesen, der abgestorbenen Organismen und die organischen Stoffwechselprodukte

- **Energiepflanzen** sind Pflanzen, die als Energieträger für die Wärme- und Stromgewinnung eingesetzt werden.

Von petrochemischen Rohstoffen zu nachwachsenden Rohstoffen

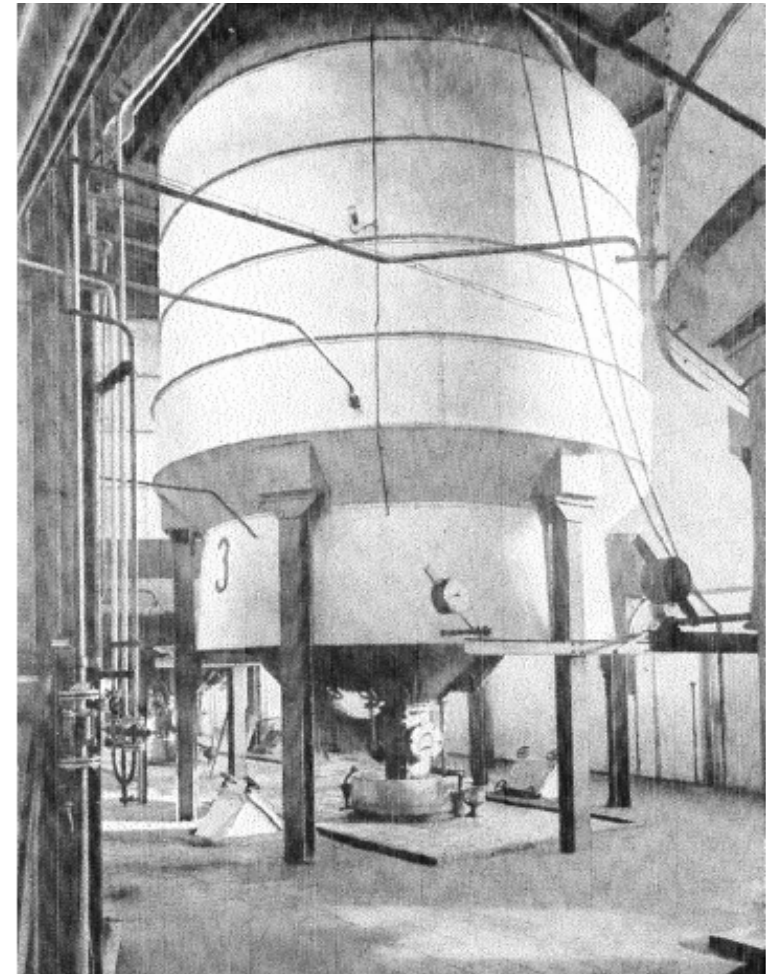


Erste Bioraffinerie (1920) für Energie und Chemikalien der Holzverkohlungsindustrie AG

1000 kg Holz ergeben

- 260 kg Kohle
- 190 kg Gas
- 460 kg Flüssigkeiten (400 kg Wasser,
50 kg Essigsäure, 10 kg Methanol u.a.)

Quelle: Degussa



Produktlinien aus nachwachsenden Rohstoffen

- Bioenergie (z. B. Holz) – 12,3 Mio. t
- Biokraftstoffe (z. B. Biodiesel, Bioethanol) – 1,4 Mio. t
- Biobasierte Produkte (z. B. Polymere, Tenside) – 2 Mio. t

Produktlinien aus nachwachsenden Rohstoffen - Ziele der EU und Deutschlands

Jahr	2001	2005	2010	2020-2050
Bioenergie	7,5 %	k. V.	12,5 %	26% (2030) 58% (2050)
Biokraftstoffe	1,4 %	2,8 %	5,75%	20% (2020)
Biobasierte Produkte	9%	10%	k. V.	k. V.

k. V. = keine Vorgabe

Quelle: Current situation and future prospects of EU industry using renewable raw materials, Brussels, 2002

Produktlinien aus nachwachsenden Rohstoffen - Ziele der USA

Jahr	2002	2010	2020	2030
Bioenergie	2.8 %	4 %	5 %	5 %
Biokraftstoffe	0.5 %	4 %	10 %	20 %
Biobasierte Produkte	5 %	12 %	18 %	25 %

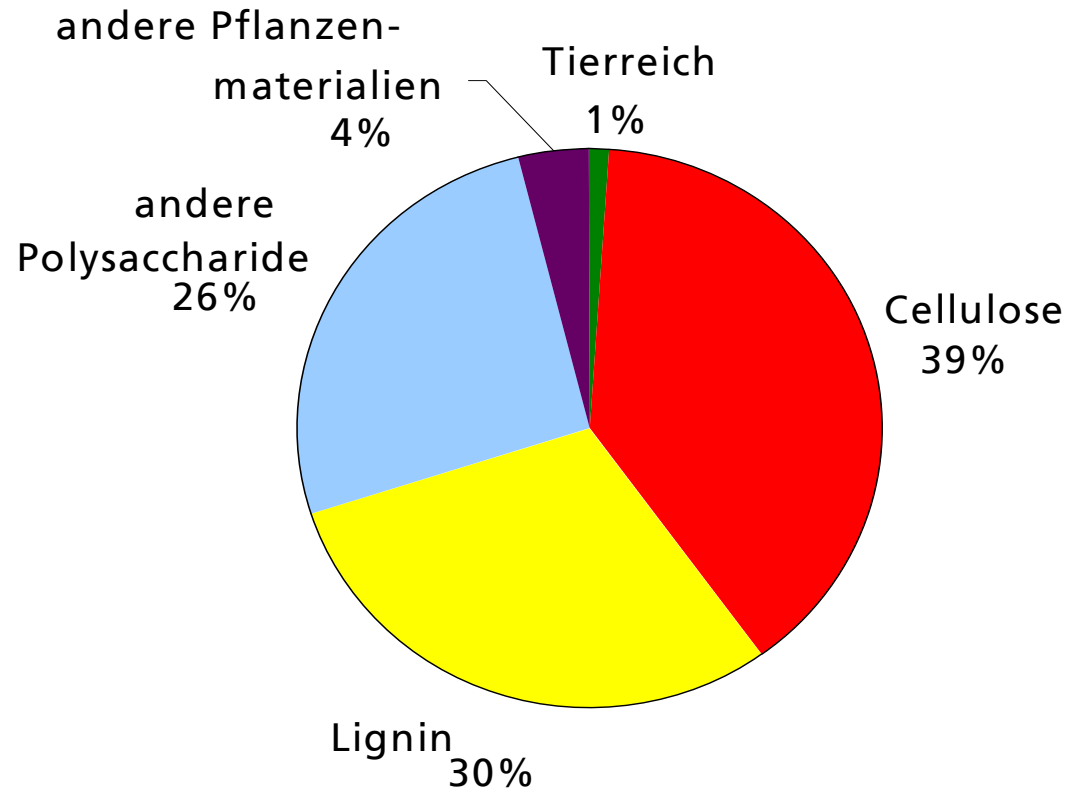
Quelle: Visions for Bioenergy & Biobased Products in the United States, Washington D.C., 2002

Was ist beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe zu beachten?

- Ausreichende Verfügbarkeit
- Konstante Qualität
- Wettbewerbsfähige Preise
- Elementare Zusammensetzung
- Stoffliche Zusammensetzung
- Molekülstruktur
- Zielprodukte



Hauptbestandteile der Biomasse

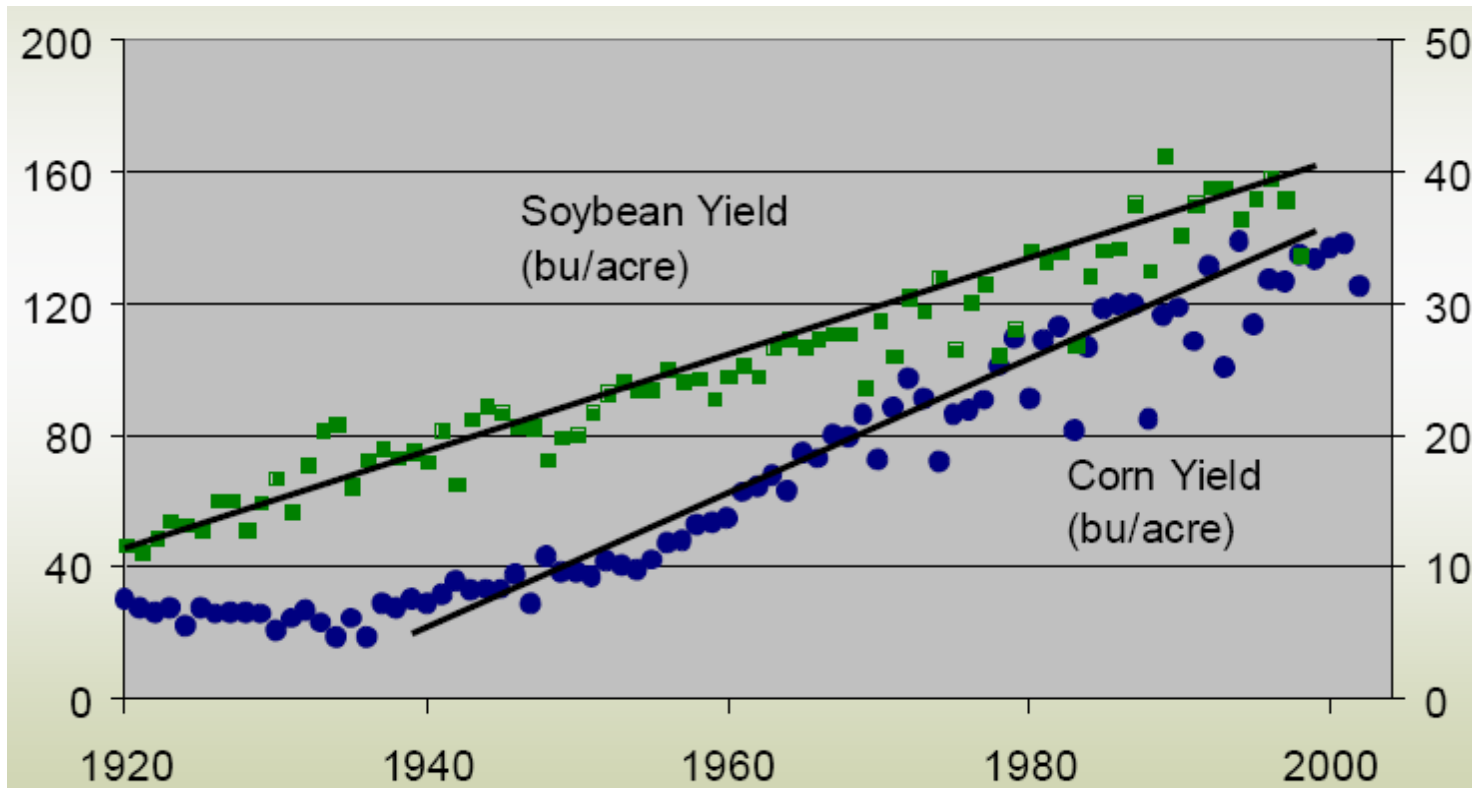


Landwirtschaftliche Rohstoffe - Anbaufläche

Rohstoff	stoffliche	energetische
	Nutzung	
Stärke	128.000 ha	
Rübenzucker	22.000 ha	
Rapsöl	97.000 ha	1.003.000 ha
Sonnenblumenöl	5.000 ha	
Leinöl	3.000 ha	
Faserpflanzen	2.000 ha	
Heilstoffe	10.000 ha	
Energiepflanzen		295.000 ha
Gesamt	267.000 ha	1.298.000 ha

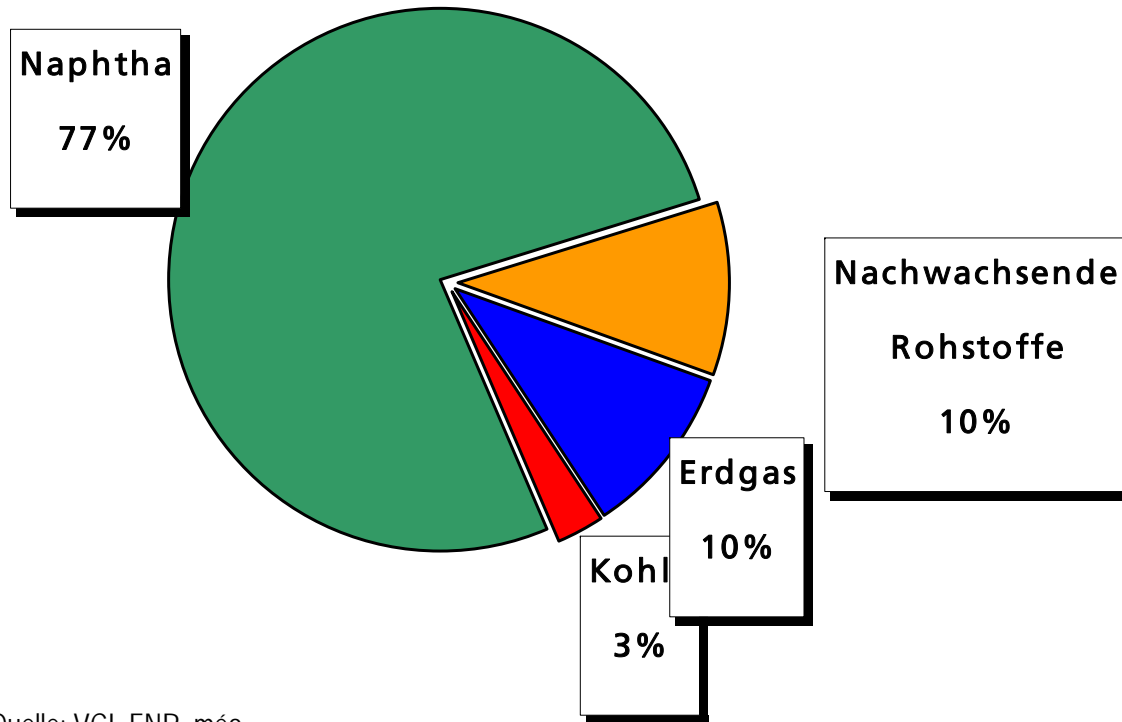
Quelle: BMELV, BLE

Entwicklung der landwirtschaftlichen Erträge



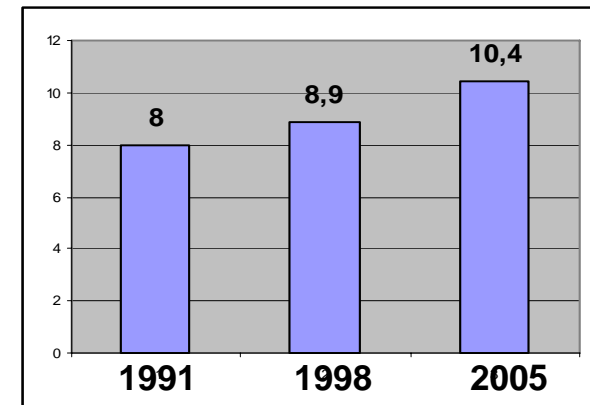
Quelle: Cargill

Nachwachsende Rohstoffe in der chemischen Industrie



Quelle: VCI, FNR, méo

- Pflanzliche Öle 800.000 t
- Tierische Fette 350.000 t
- Chemiestärke 300.000 t
- Cellulose 320.000 t
- Zucker 240.000 t



Weltweiter Materialverbrauch

■ Kunststoffe – 200 Mio. t



■ Stahl – 1 Mrd. t



■ Nachwachsende Rohstoffe (incl. Holz) – 1,2 Mrd. t



Rohstoffe - Mengen und Preise *

■ Ethylen	100 Mio. t/a	1000 €/t
■ Propylen	64 Mio. t/a	1000 €/t
■ Benzol	23 Mio. t/a	900 €/t
■ Cellulose	320 Mio. t/a	500 €/t
■ Stärke	55 Mio. t/a	250 €/t
■ Zucker	140 Mio. t/a	250 €/t
■ Ethanol	32 Mio. t /a	650 €/t

* Quelle: Nexant

Was ist beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe zu beachten?

- Ausreichende Verfügbarkeit
- Konstante Qualität
- Wettbewerbsfähige Preise
- Elementare Zusammensetzung
- Stoffliche Zusammensetzung
- Molekülstruktur
- Zielprodukte



Elementare Zusammensetzung von Rohstoffen

	Erdöl	Öle/Fette	Lignocellulose (Holz)
C	85-90%	76%	50%
H	10-14%	13%	6%
O	0-1,5%	11%	43%

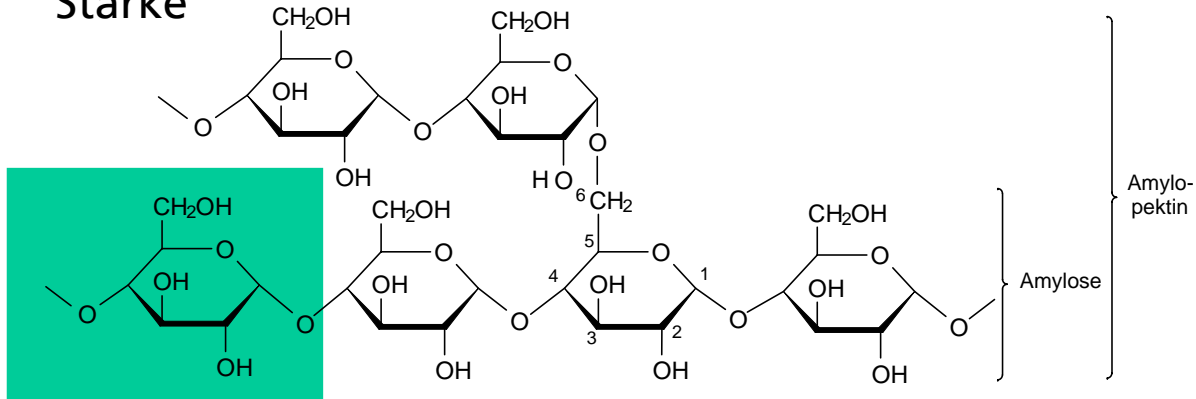
Hauptbestandteile von Lignocellulose – Stoffliche Zusammensetzung

	Gehalt	Aufbau	Funktion
Cellulose	40-55%	langkettiges Makromolekül aus Glucoseeinheiten	Gerüstsubstanz der Zellwand
Hemicellulose	15-35%	kurzkettiges, verzweigtes Makromolekül aus Pentosen	Gerüstsubstanz der Zellwand
Lignin	28-41% (Nadelholz) 18-25% (Laubholz)	dreidimensionales Makromolekül aus Methoxyphenylpropaneinheiten	Füllsubstanz im Zellgerüst, verursacht die Verholzung

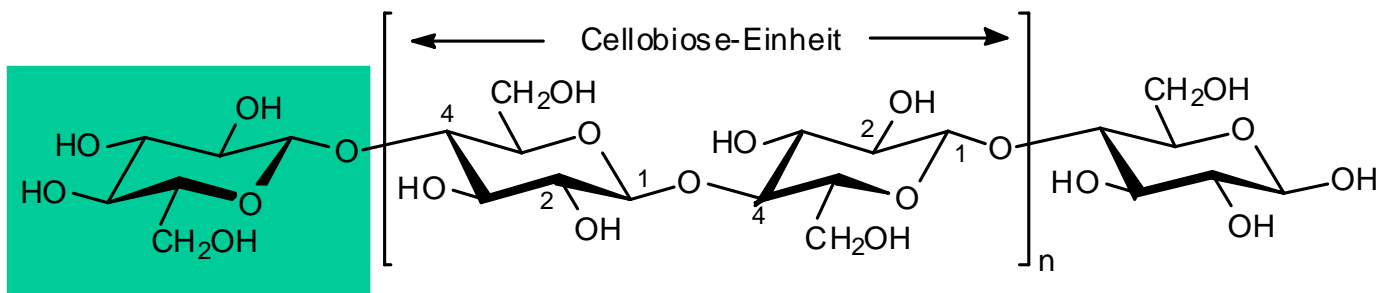


Molekülstruktur - Kohlenhydrate

Stärke



Cellulose



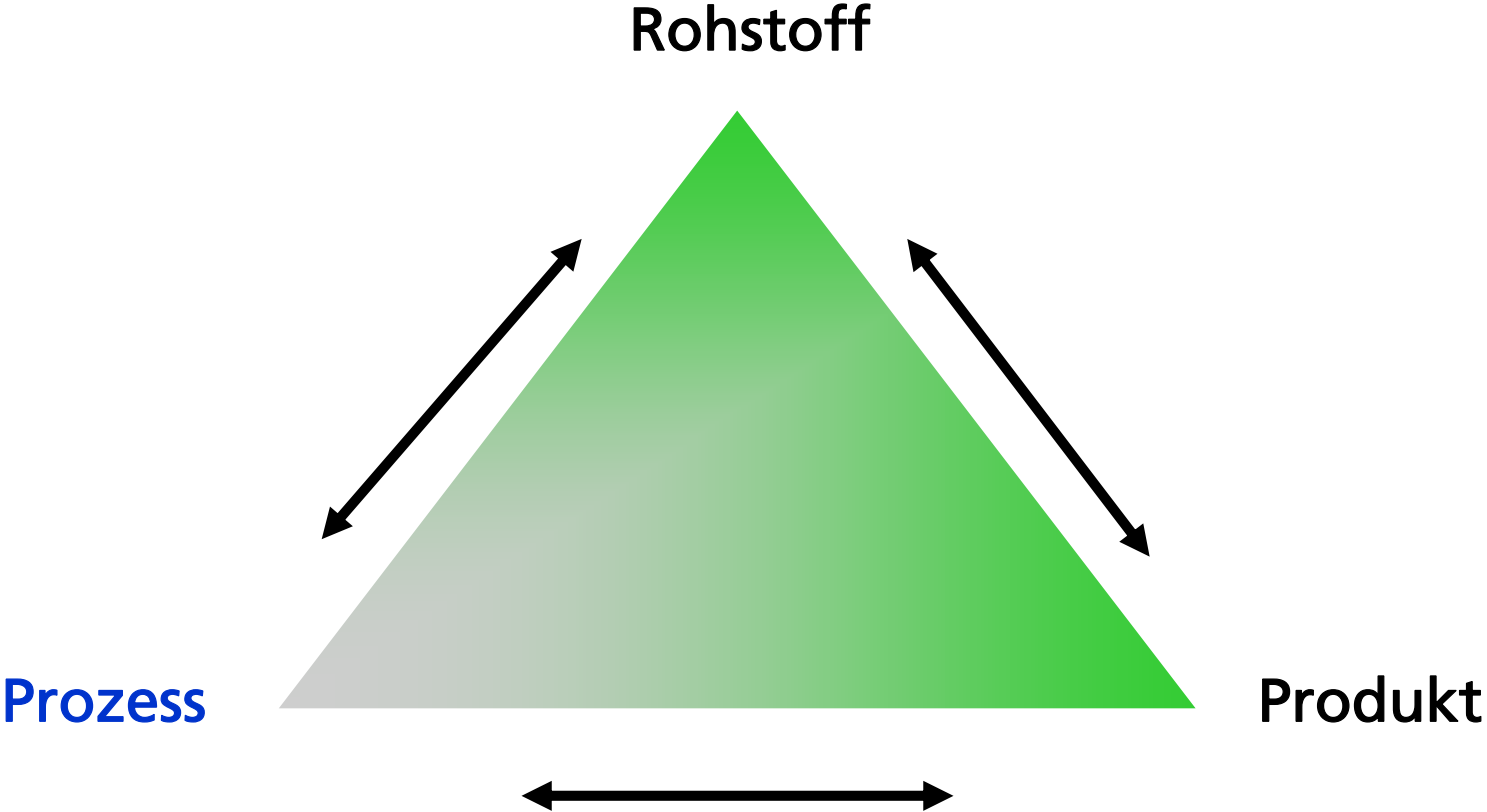
Biobasierte Produkte

- Polymere
- Tenside
- Lösungsmittel
- Farbstoffe
- Geruchsstoffe
- Pharmawirkstoffe
- Kosmetika
- Kraftstoffe
- Schmierstoffe
- Fasern

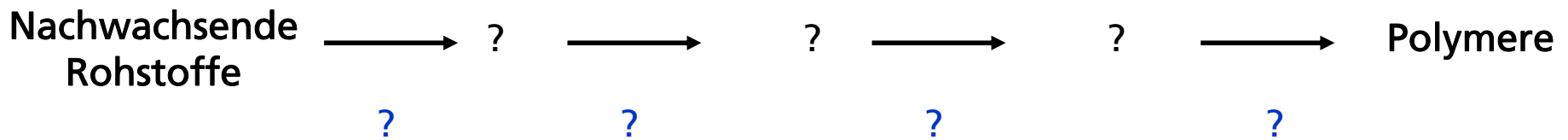
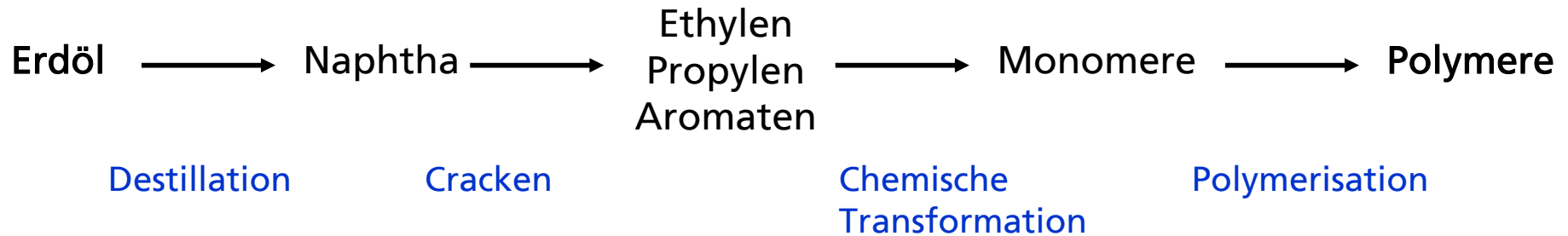


Rohstoffe

- Lignin
- Cellulose
- Chitin
- Hemicellulose
- Zucker
- Stärke
- Öle und Fette
- Terpene



Vom Rohstoff zum Produkt durch physikalische, biotechnologische, thermo-chemische und chemische Prozesse



Analogie in der Rohstoffaufbereitung



Erdöl

NaWaRo

Refining

Naphtha, Gas

Glukose, Zucker

Cracking

Ethylen, Propylen, Butadien

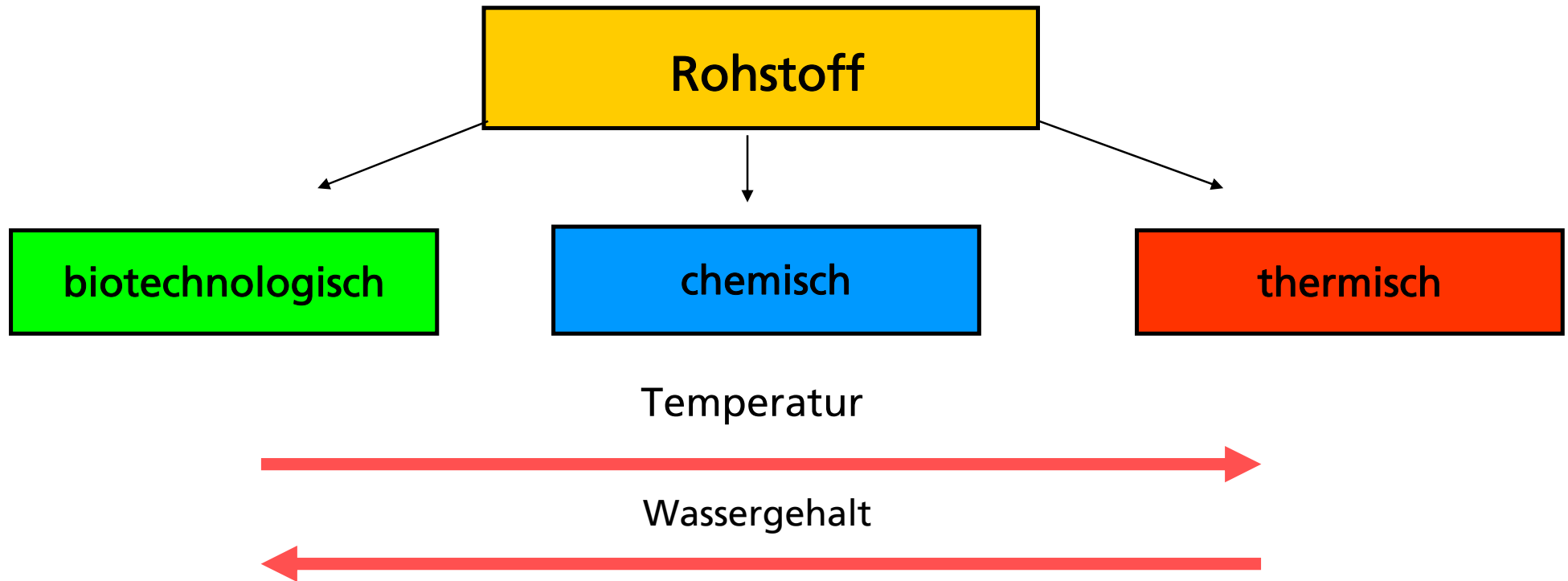
Ethanol, Milchsäure, 5-HMF

Unterschiede in der Weiterverarbeitung

Petrochemische Rohstoffe → Funktionalisierung
Ethylen → Ethanol

Nachwachsende Rohstoffe → Entfunktionalisierung
Glukose → Ethanol

Konversionsprozesse für nachwachsende Rohstoffe



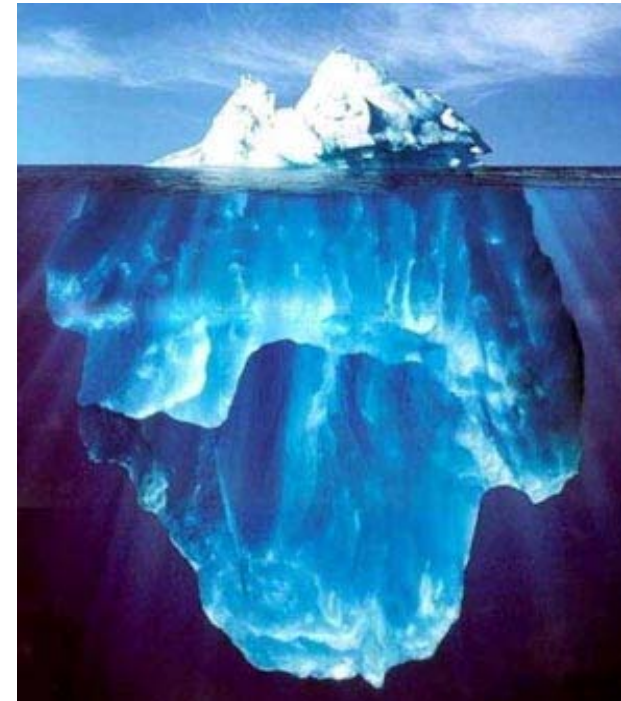
biotechnologisch

Probleme:
Raum-Zeit-Ausbeute
Produkttoleranz
Substrattoleranz

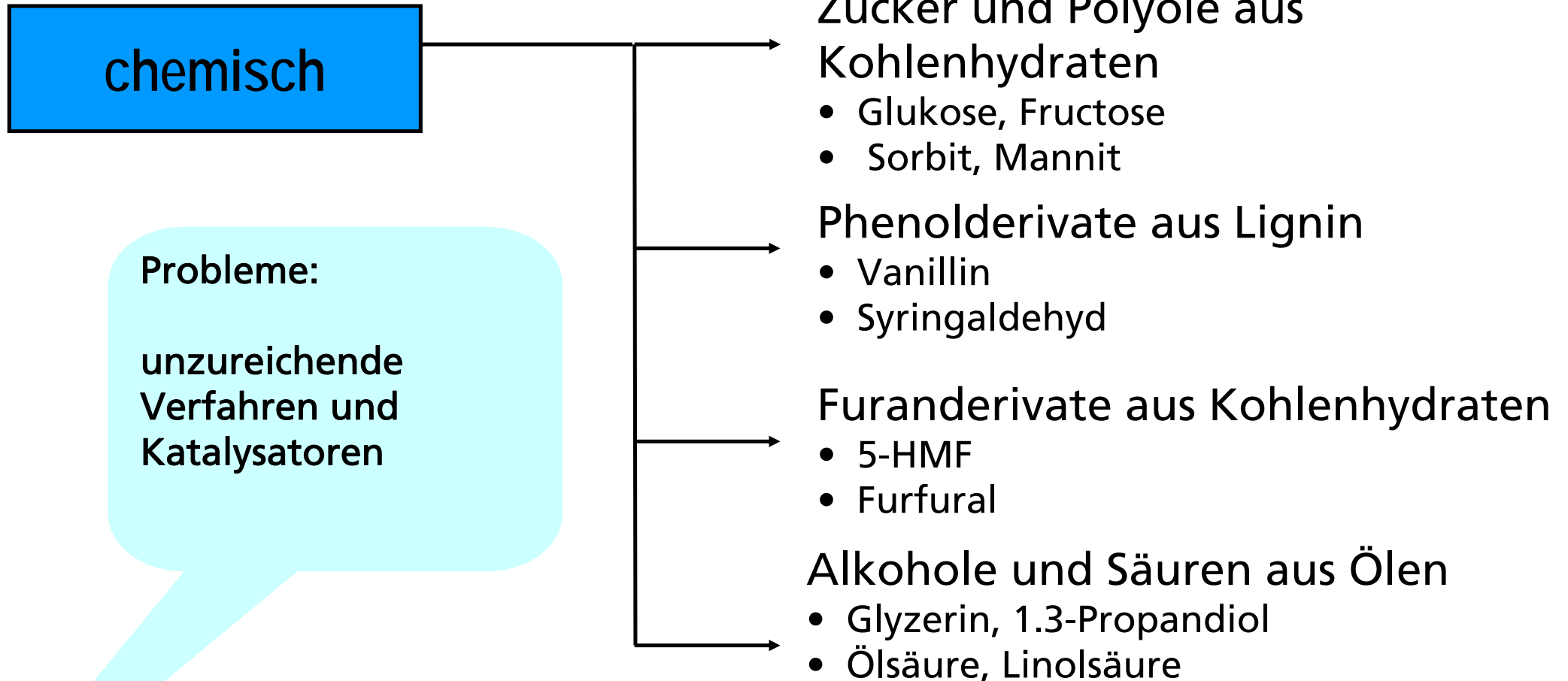
- Ethanol
- Milchsäure, Zitronensäure
- 1,3-Propandiol
- Cystein, Lysin
- Vitamin C, B₂

Industrielle biotechnologische Prozesse

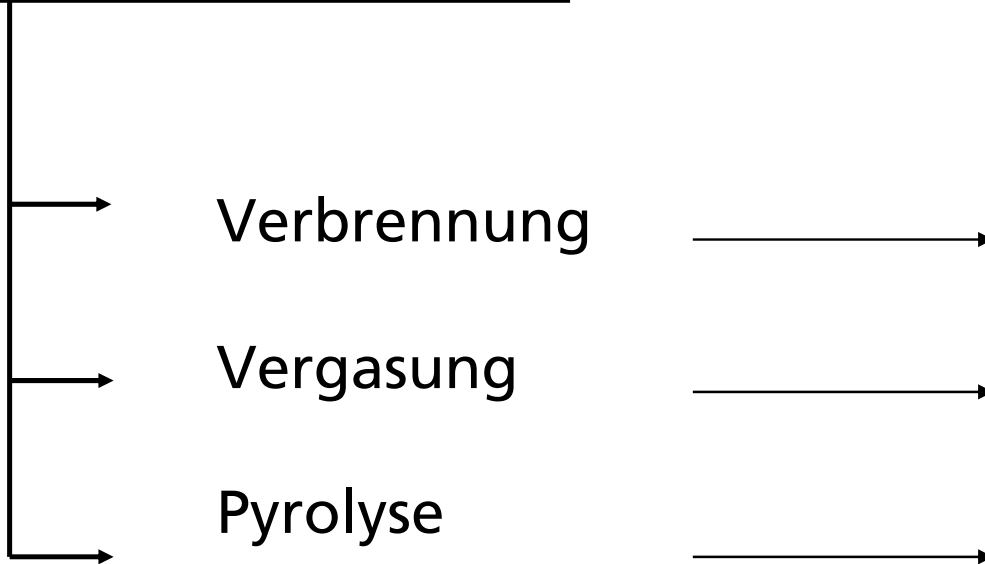
- Ethanol >20.000.000 t/a
- Zitronensäure 750.000 t/a
- Polymilchsäure 140.000 t/a
- Aminosäuren (L-Lysin, L-Glutaminsäure) mehrere 100.000 t/a
- Vitamine (B2 und B12) mehrere 1.000 t/a



Weniger als 1% der natürlichen Biodiversität wird genutzt



thermisch



Problem:
Wasserstoffunterschuss,
Ideal für Fischer-Tropsch-
Synthesen ist ein $H_2:CO$
Verhältnis von 2:1

Wärme, H_2 , Wasser

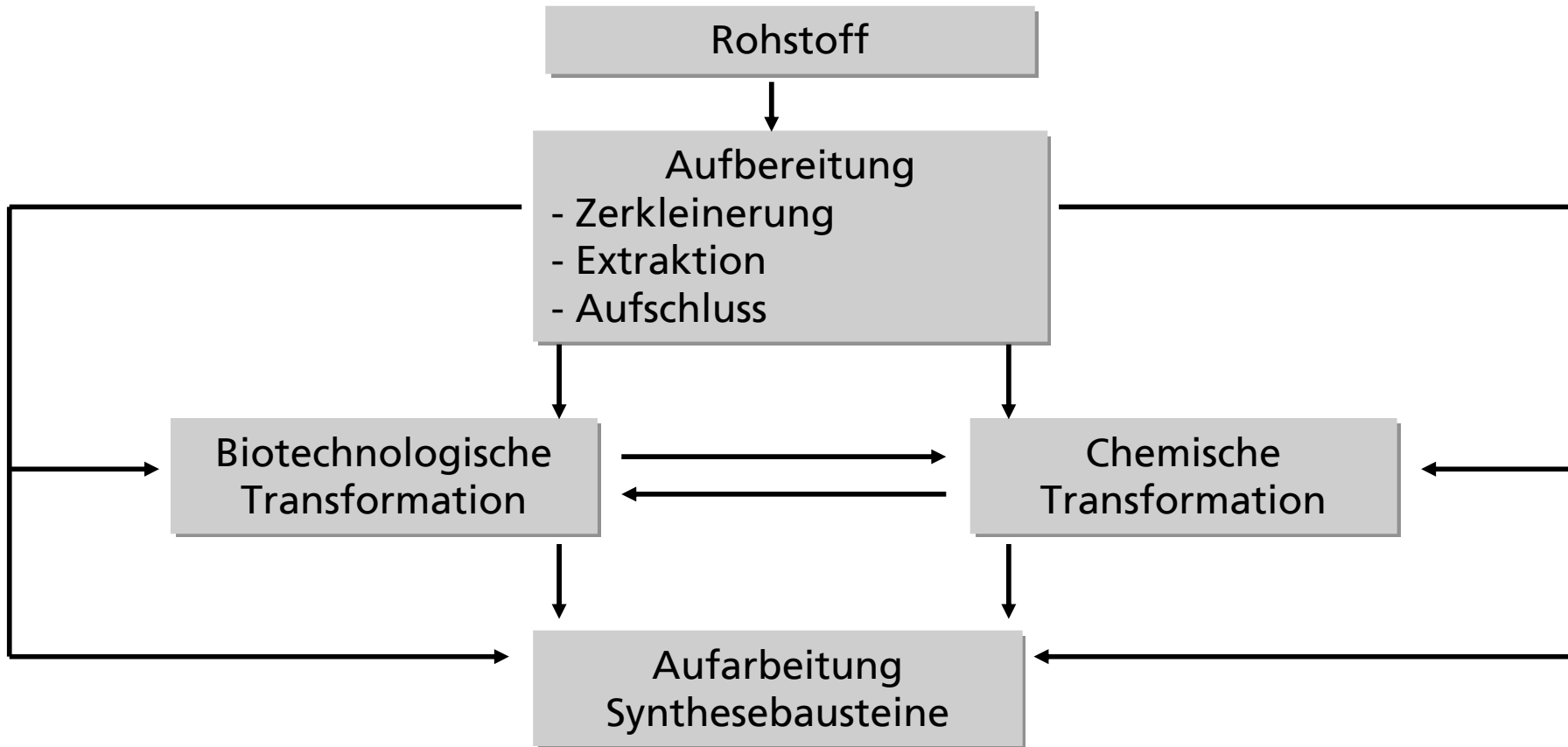
CO , H_2 , CO_2 , CH_4

Gase, Öle, Koks

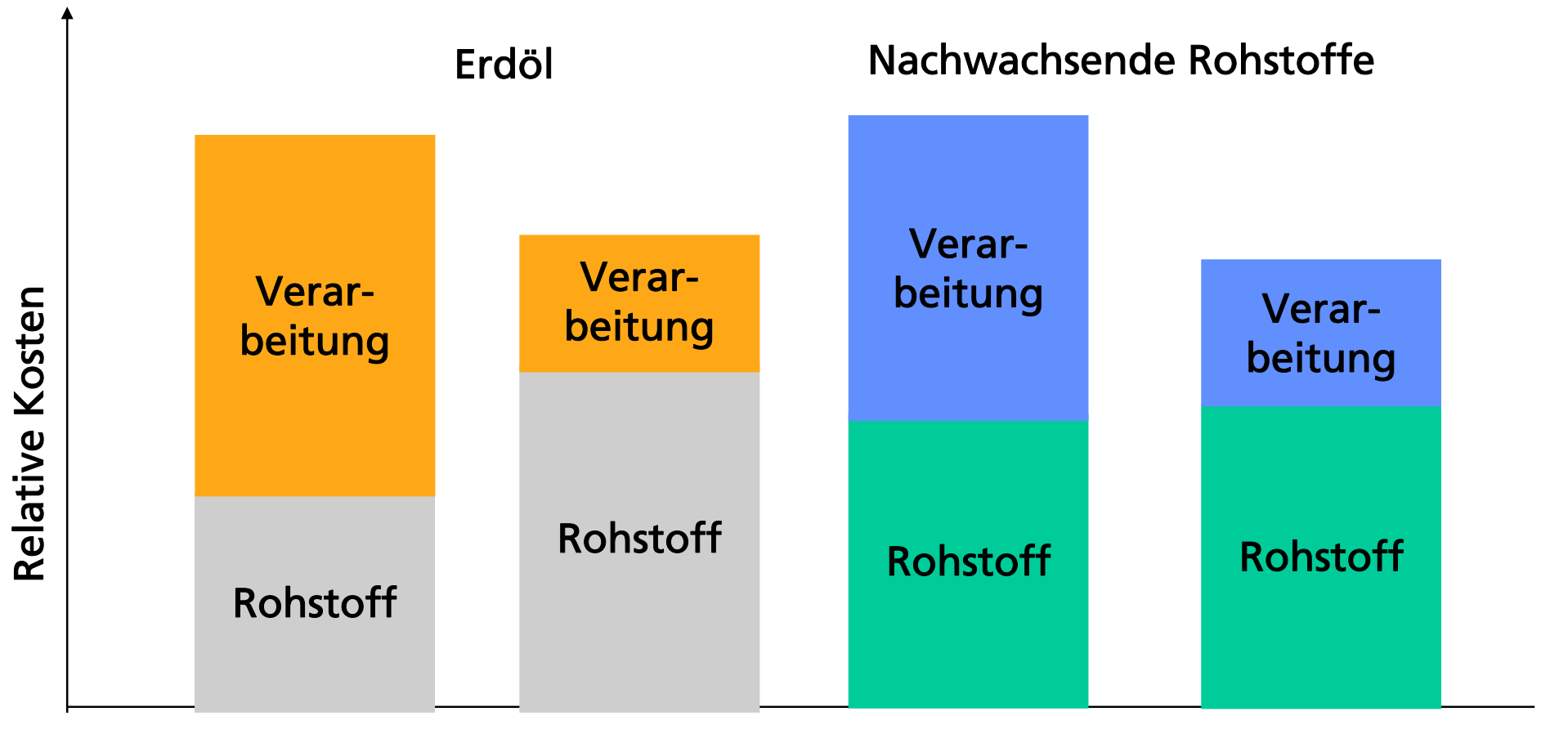
Fraunhofer

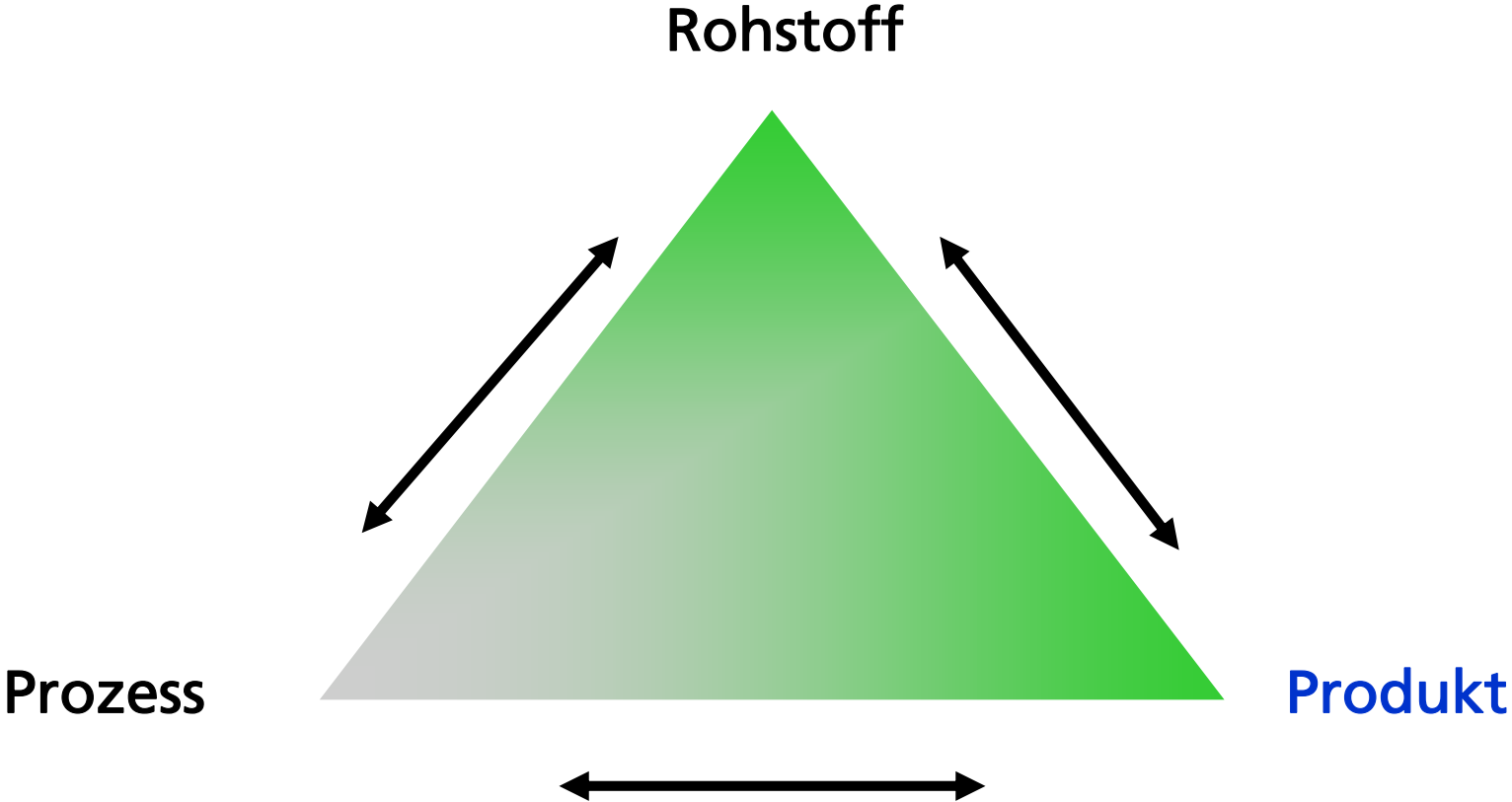
Problem:
unselektives
Produktspektrum

Vom Rohstoff zum Produkt durch physikalische, biotechnologische, thermo-chemische und chemische Prozesse



Kosten für Rohstoffe und Verarbeitung





Biobasierte Produkte

- Polymere
- Tenside
- Lösungsmittel
- Farbstoffe
- Geruchsstoffe
- Pharmawirkstoffe
- Kosmetika
- Kraftstoffe
- Schmierstoffe
- Fasern



Rohstoffe

- Lignin
- Cellulose
- Chitin
- Hemicellulose
- Zucker
- Stärke
- Öle und Fette
- Terpene

Marktchancen und Anwendungspotentiale für biobasierte Produkte*

- Chemische Zwischenprodukte & Polymere
- Spezialchemikalien (Lösungsmittel, Tenside, Klebstoffe, ...)
- Fasern
- Schmierstoffe

Marktsektor	Verbrauch (in t)	Verbrauch nachwachsender Rohstoffe (in t)	Potential 2010 (in t)
Polymere	33.000.000	25.000	500.000
Schmierstoffe	4.240.000	100.000	200.000
Lösungsmittel	4.000.000	60.000	235.000
Tenside	2.260.000	1.180.000	1.450.000

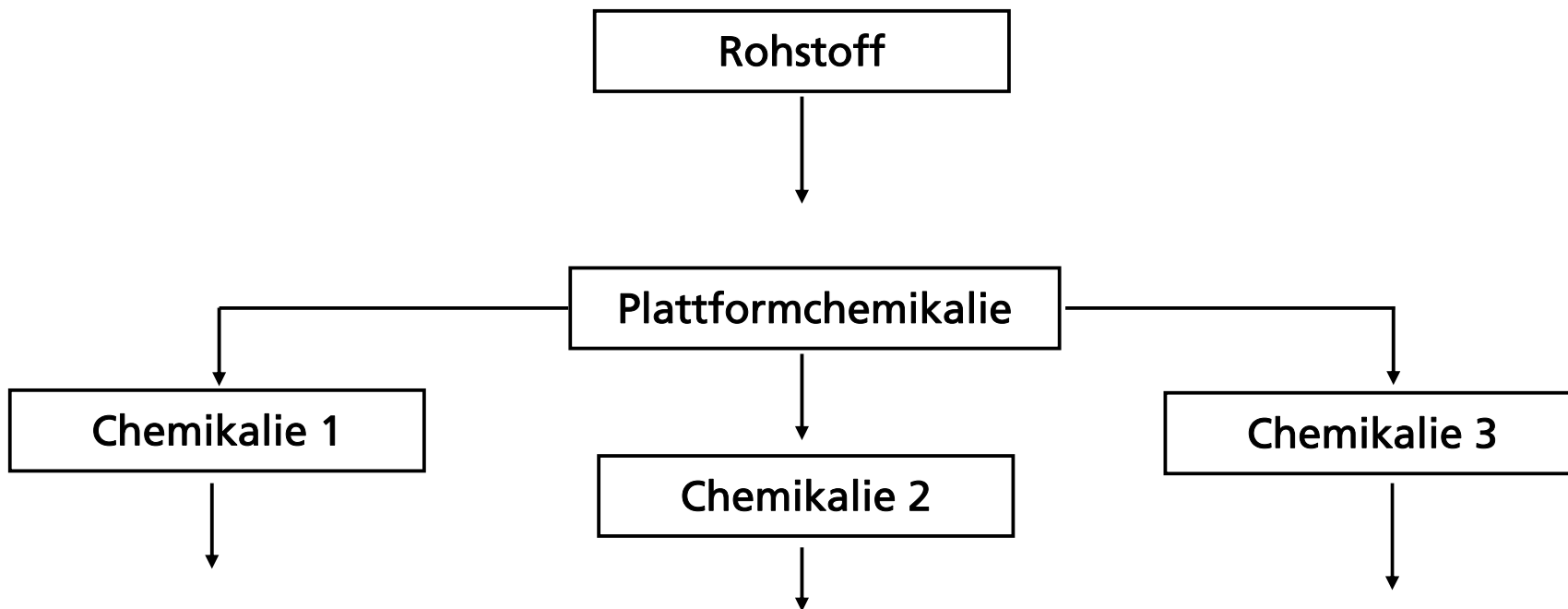
* „Current Situation and future prospects of EU Industry using Renewable Raw Materials“, EU Report, 2002

Produkte auf Basis von Kohlenhydraten Zucker, Stärke und Cellulose



Plattformchemikalien

Als "Plattformchemikalien" bezeichnet man Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen, aus denen sich ein Stammbaum wichtiger Industriechemikalien ableiten lässt.



Plattformchemikalien aus Erdöl

C2:



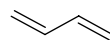
Ethylen

C3

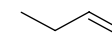


Propylen

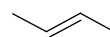
C4



Butadien



1-Buten

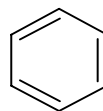


2-Buten

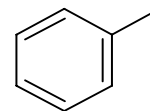


Isobuten

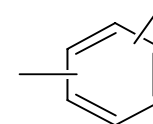
C6, 7, 8 (Aromaten)



Benzol

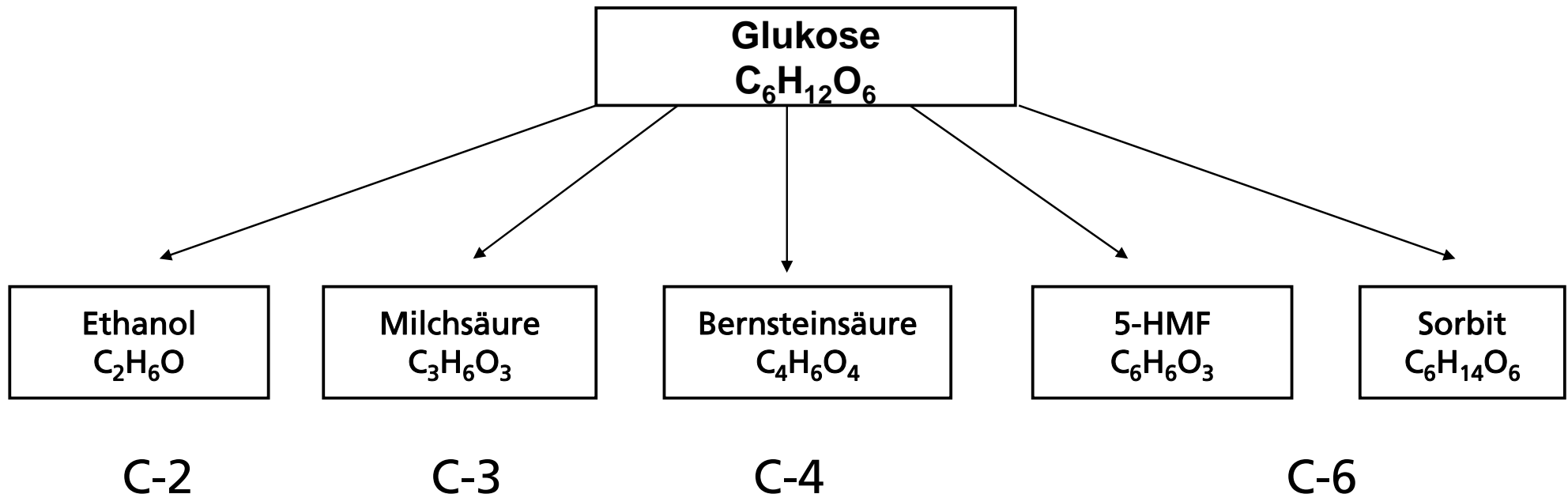


Toluol



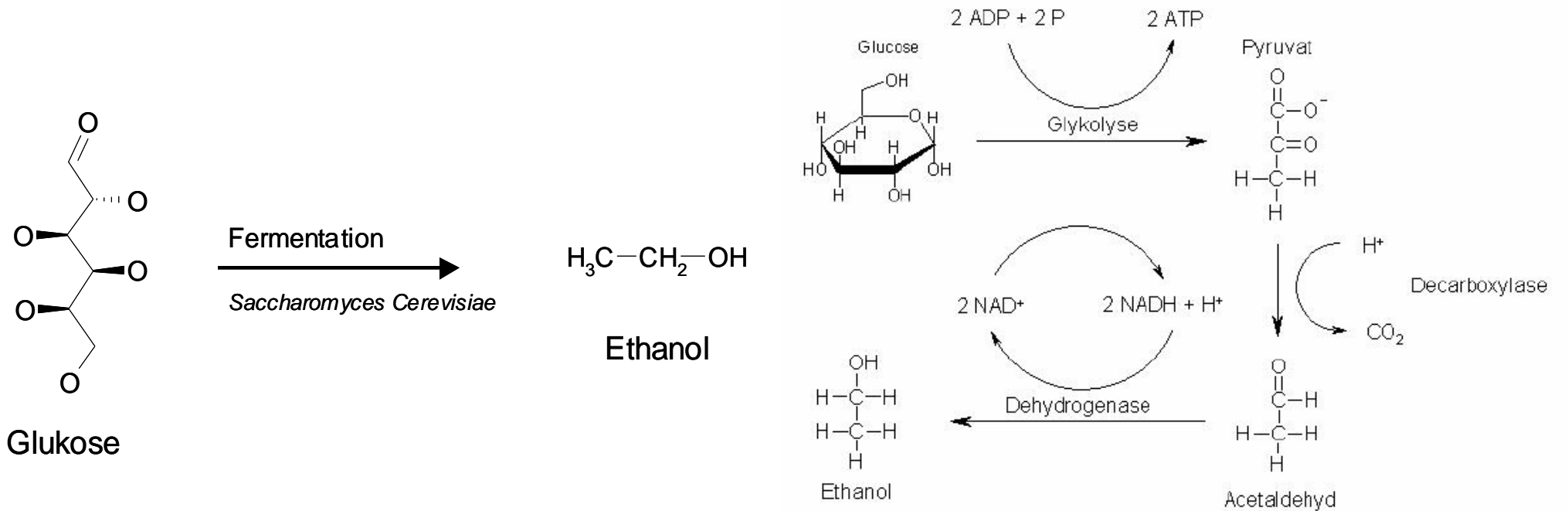
Xylol

Plattformchemikalien aus Glukose



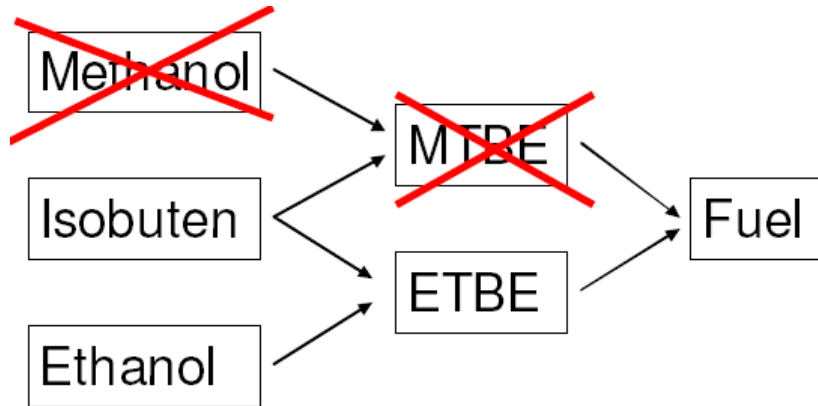
C-1 Bausteine können durch Vergasung über Synthesegas hergestellt werden

Herstellung von Ethanol aus nachwachsenden Rohstoffen



Quelle: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
B.C. Saha, "Commodity Chemicals Production by Fermentation",

Produkte aus Ethanol

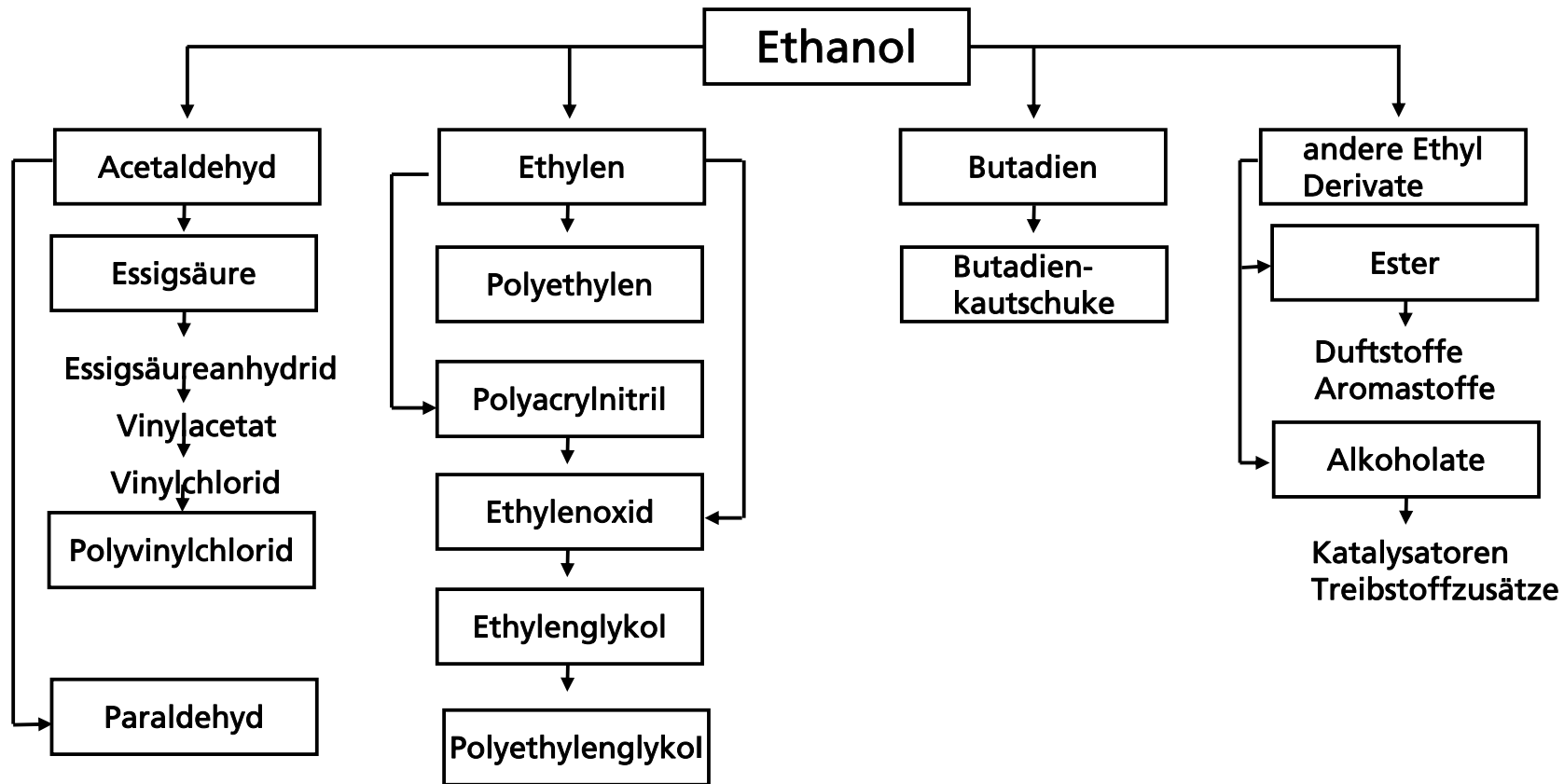


- **Changeover from MTBE to ETBE plant of Degussa's C4-Chemistry Business Unit OXENO**
- **Capacity approx. 250 kta**
- **Started production IV / 2005 at Marl site**

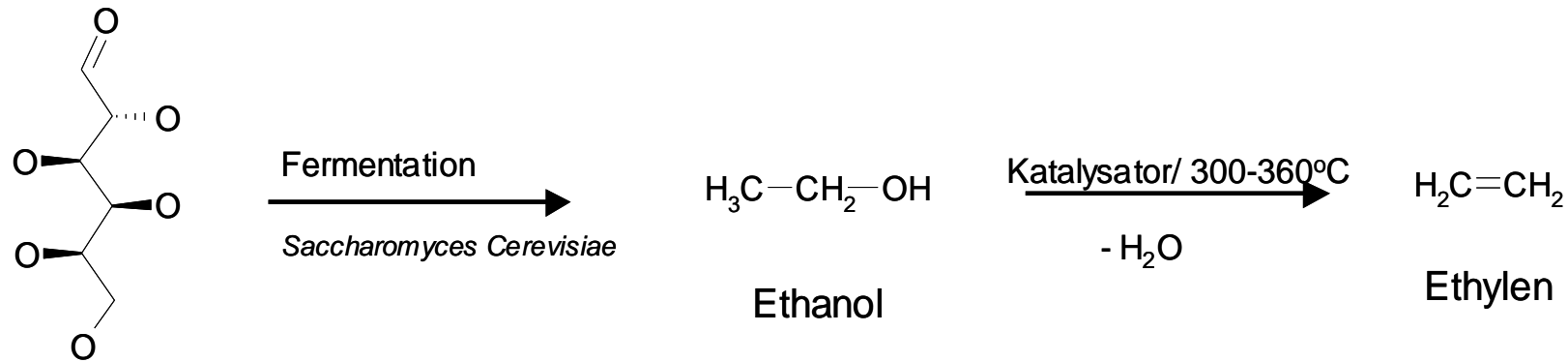


Quelle: Degussa

Ethanol als Plattform-Chemikalie



Herstellung von Ethylen aus nachwachsenden Rohstoffen



Glukose

Quelle: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
B.C. Saha, "Commodity Chemicals Production by Fermentation",

Ethanol als Plattform-Chemikalie

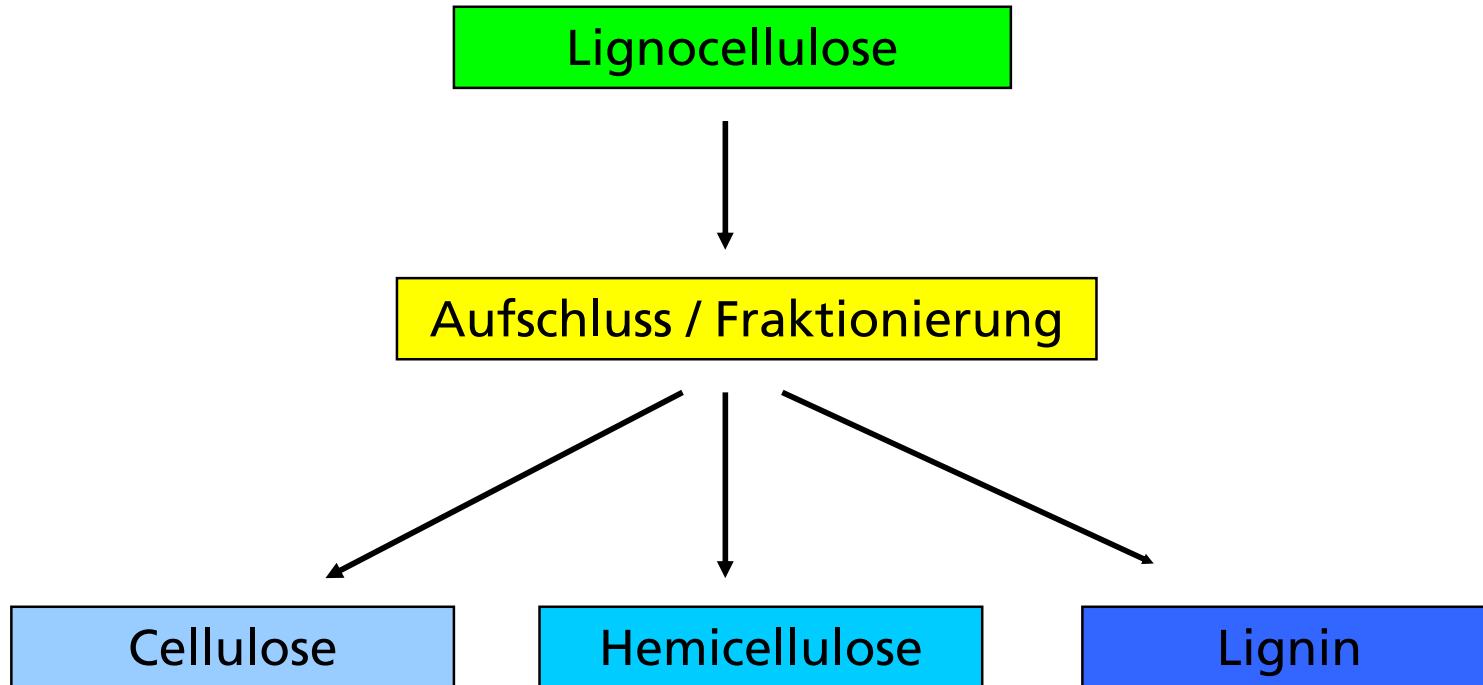
Ethanol aus Zucker/Stärke:

- Bioethanol - Kapazitäten in Deutschland:
in Planung/ Bau: 490.000 t/a *
290.000 t/a *
- Bioethanol - Produktion in Brasilien: 11.900.000 t/a **
- Bioethanol - Produktion in USA: 13.200.000 t/a ***

Ethylen weltweit:
100 Mio. t/a

daraus könnte man ca. 20 Mio. t Ethylen herstellen

* Quelle: FNR, 2006 ** Renewable Fuels Association 2005 *** Nexant 2006



Aufschlussverfahren für Lignocellulose

- Sulfat-Verfahren
- Sulfit-Verfahren
- Mineralsäuren
- Ionische Flüssigkeiten
- Hydrothermalverfahren
- Organosolv-Verfahren (Ethanol, ...)
- Physikalisch-enzymatische Verfahren
- ...
- ...



Aufschluss



Filtration



Cellulose



Lignin

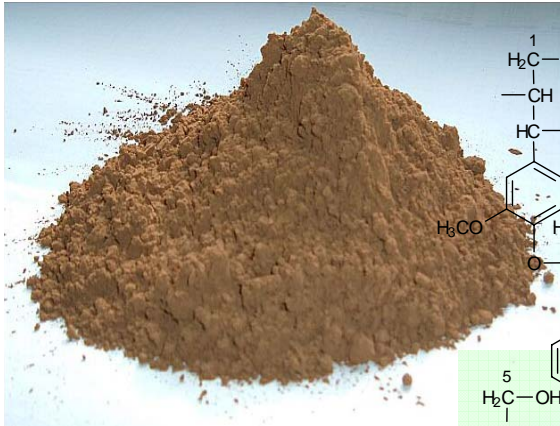


Einengen,
Fällen,
LM-Entfernung

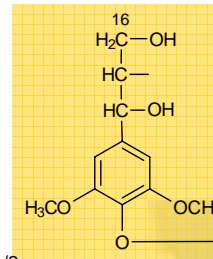
Hemicellulosen



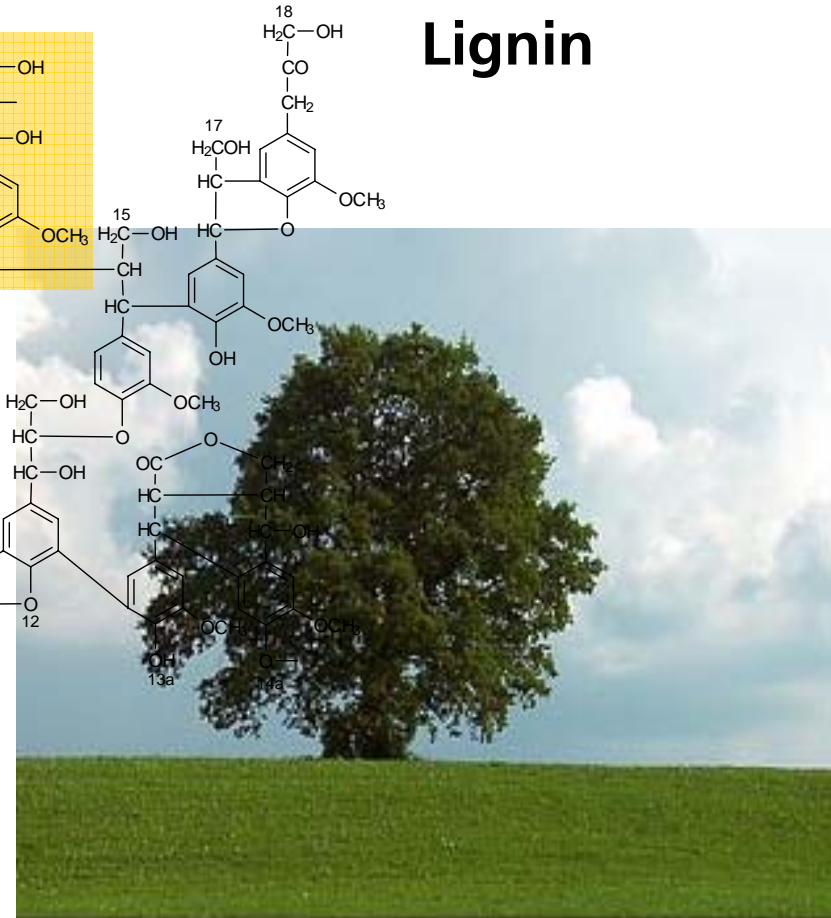
Molekülstruktur



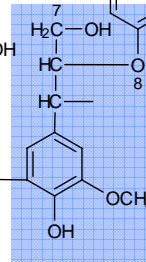
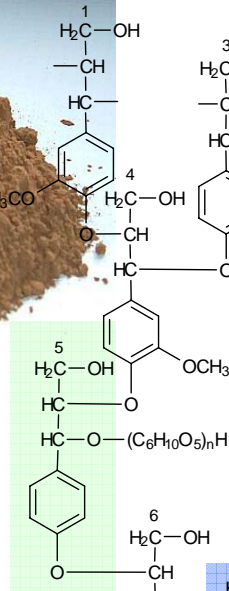
Sinapylalkohol



Lignin



p-Cumarylalkohol



Coniferylalkohol



Eigenschaften verschiedener technischer Lignine

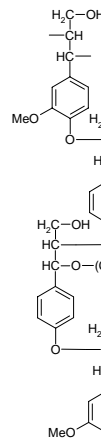
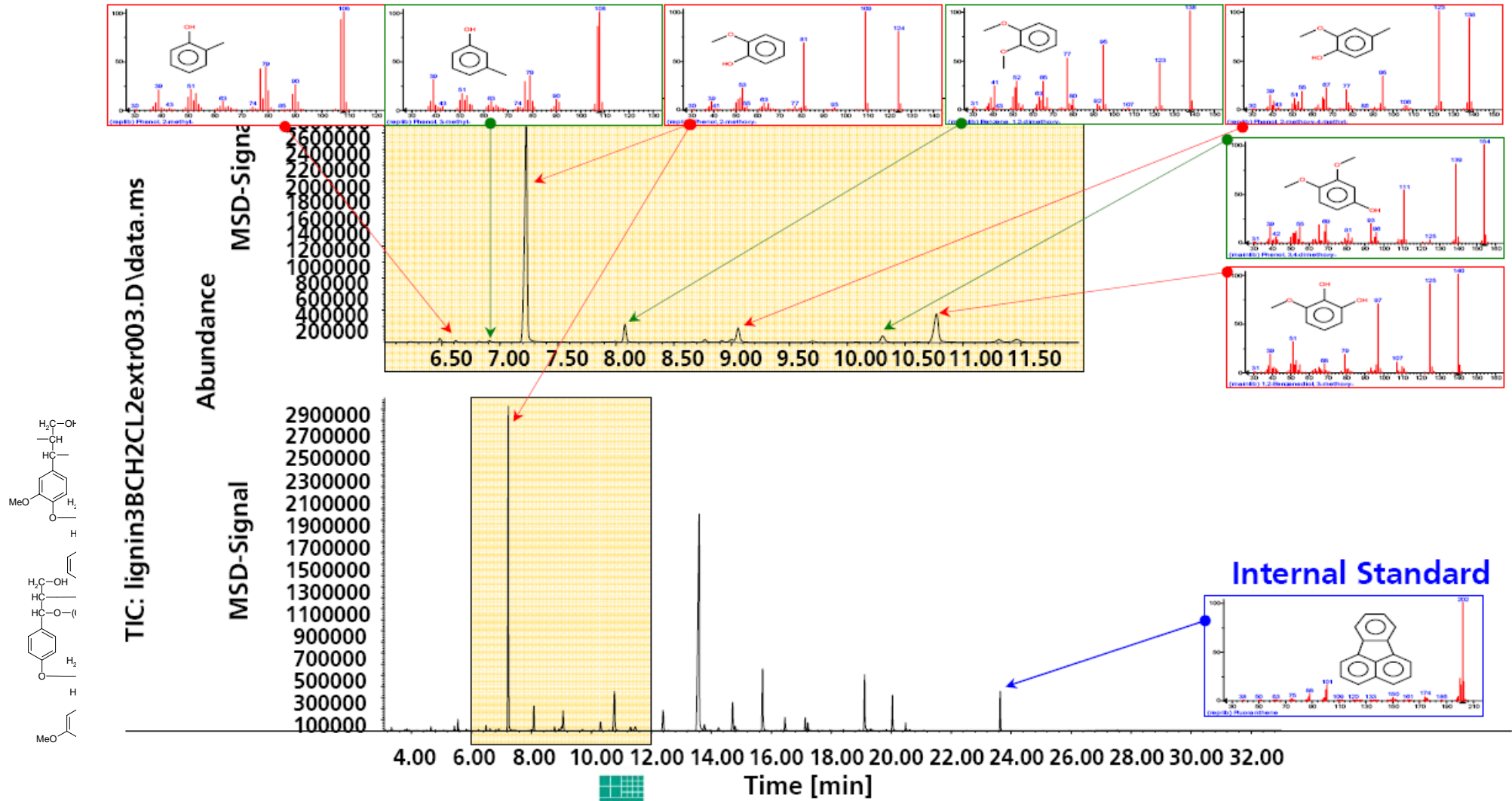
	Sulfatverfahren	Sulfitverfahren	Organosolv-Verfahren
Lignin-Typ	Kraftlignin	Ligninsulfonat	Organosolv-Lignin
Molekulargewicht [g/mol]	2000 – 3000	20000 – 50000	1000 – 2000
Organischer Schwefel [%]	1 - 1,5	4 - 8	0
Sulfonatgruppen [%]	0	1,25 - 2,5	0
Löslichkeit	Alkali, organische Lösungsmittel	Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln	Alkali, organische Lösungsmittel
Funktionelle Gruppen	viele phenolische OH	wenig phenolische OH	viele phenolische OH
Farbe	dunkelbraun	hellbraun	hellbraun



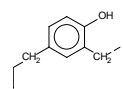
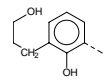
Produkte aus Lignin-Compounds - ARBOFORM® der Fa. Tecnar



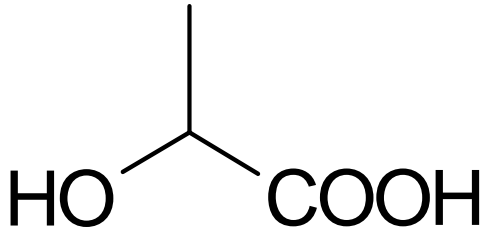
Quelle: Fraunhofer ICT,, Tecnar



ne



Herstellung von Milchsäure aus nachwachsenden Rohstoffen



\$ 300 Million Capital Investment

19 months from ground breaking to prime product

10 years to develop technology, know-how and receptive market

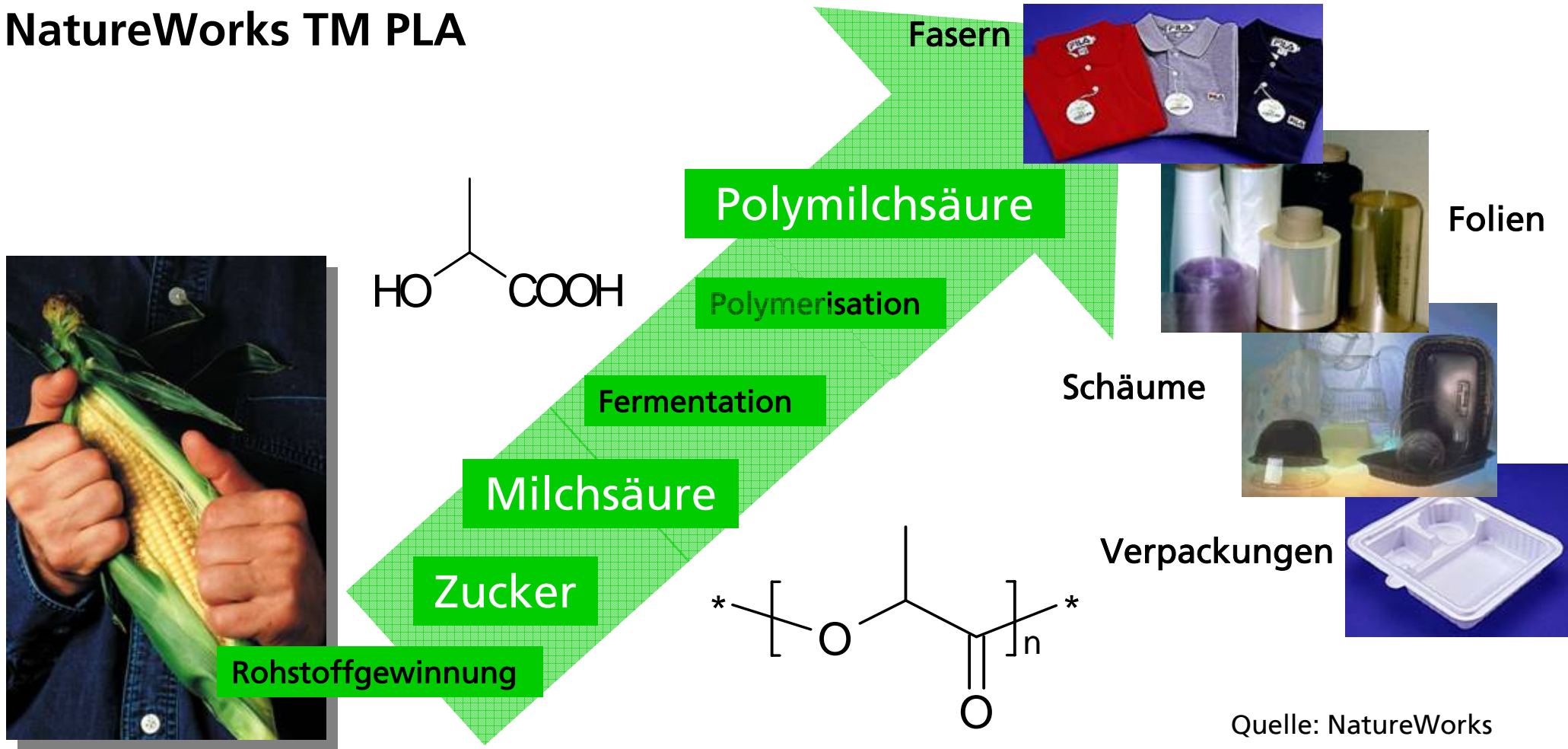
PLA Plant

Blair, Nebraska

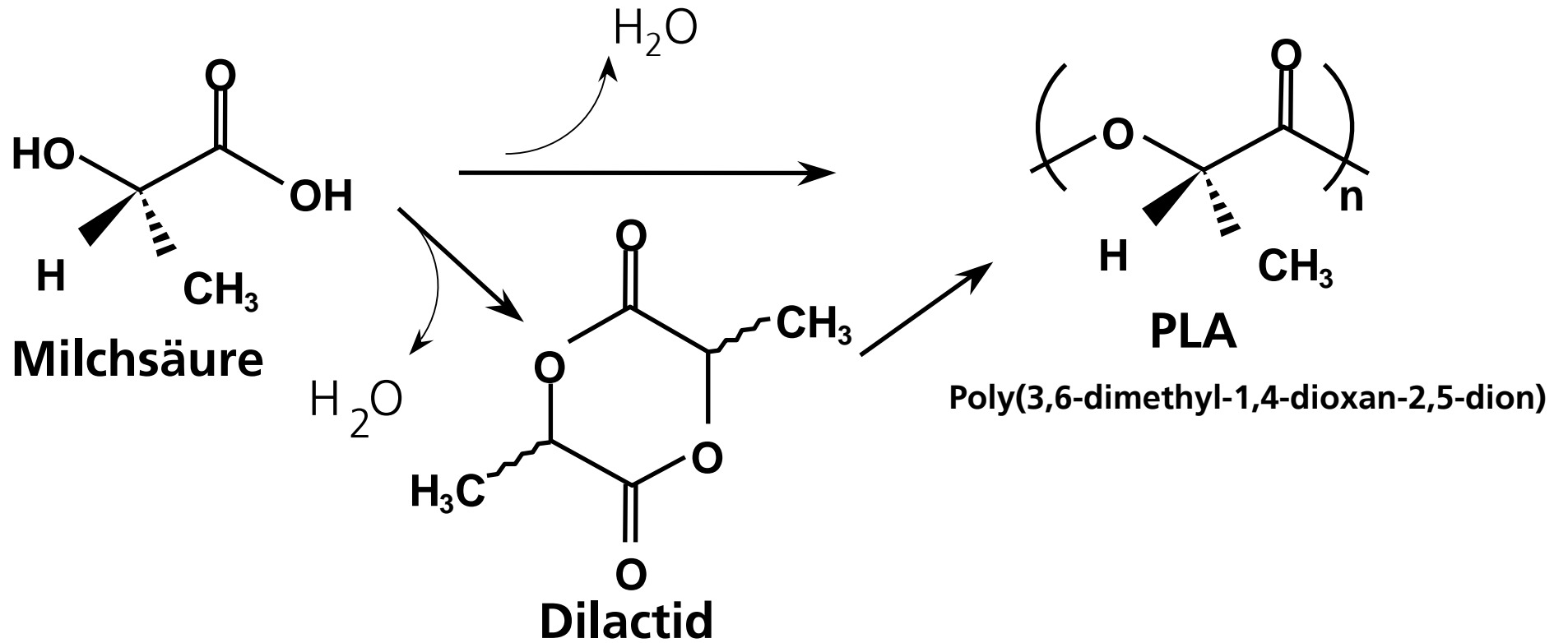
January 2002

Quelle: CargillDow

NatureWorks TM PLA



Welche Route?

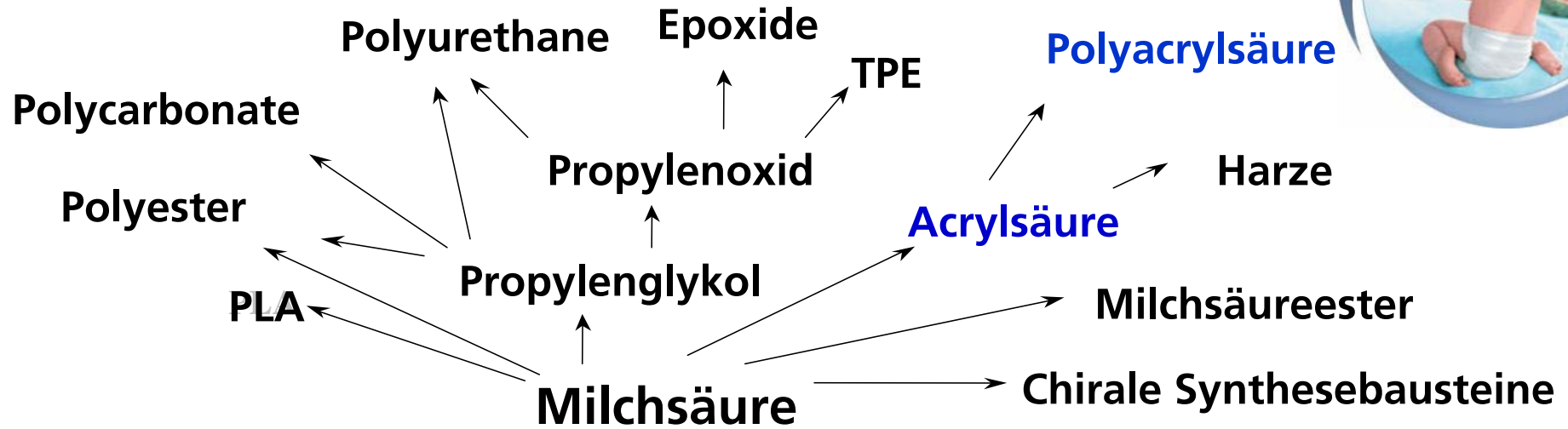


Quelle: CargillDow

Anwendungen für PLA



Produkte aus Milchsäure

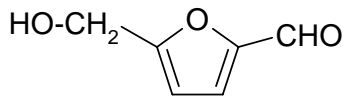


Hydrothermolyse von Kohlenhydraten

Zucker

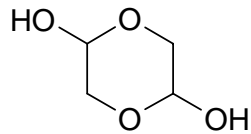
Hydrothermolyse

reduktive
Hydrothermolyse



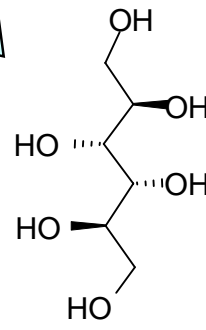
5-HMF

5-Hydroxymethylfurfural

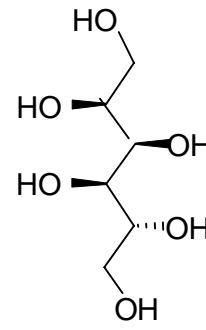


DHD

2,5-Dihydroxydioxan



Mannit

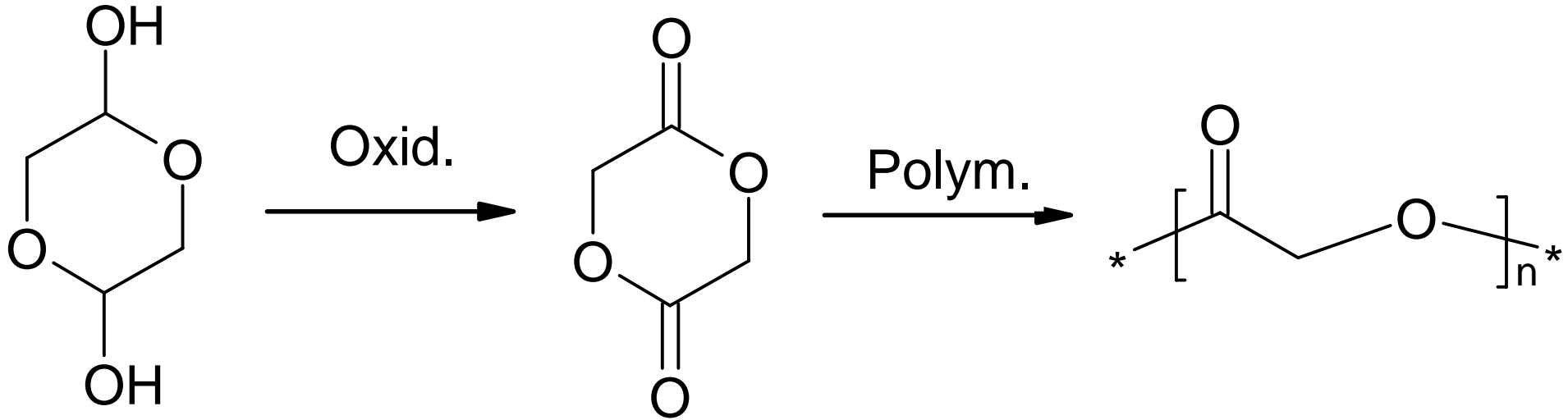


Sorbit

Polyalkohole



DHD und Folgeprodukte

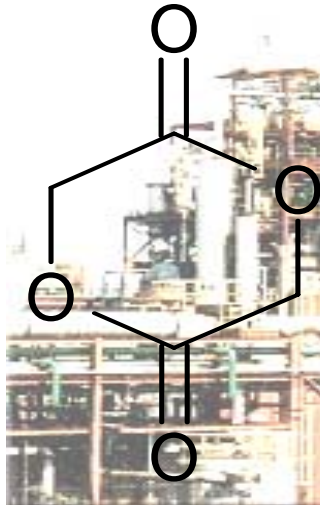


DHD

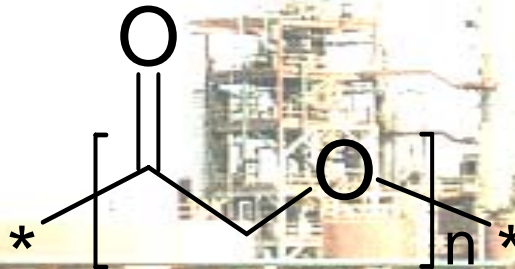
Glycolid

Polyglycolid

Glycolid



Polyglycolid



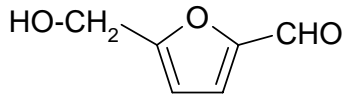
Polyester	T_m (°C)
Poly(3HB)	178
Poly(3HV)	110
Poly(L-lactid)	185
Poly(glycolid)	223-228

Hydrothermolyse von Kohlenhydraten

Zucker

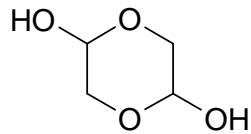
Hydrothermolyse

reduktive
Hydrothermolyse



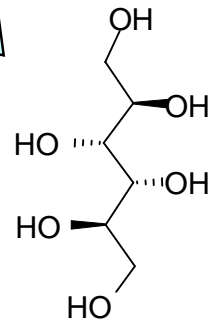
5-HMF

5-Hydroxymethylfurfural

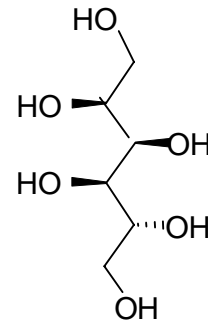


DHD

2,5-Dihydroxydioxan



Mannit

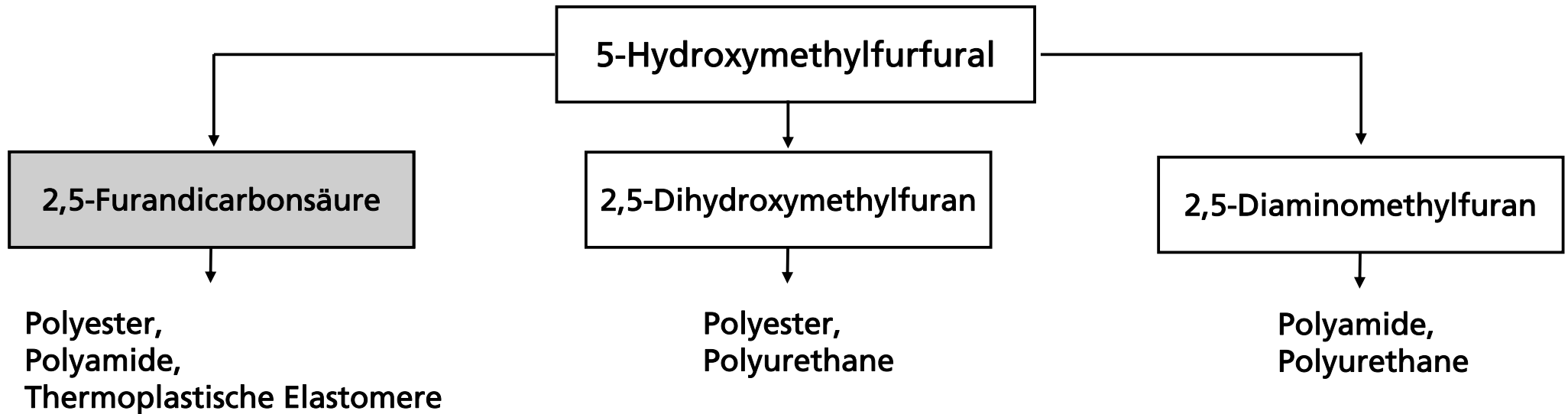


Sorbit

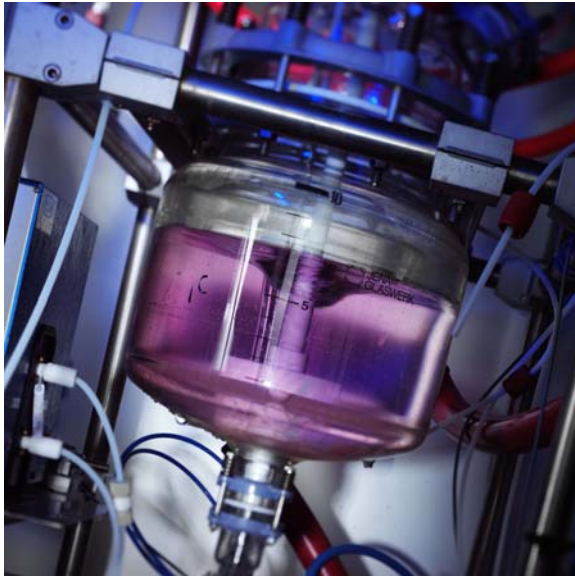
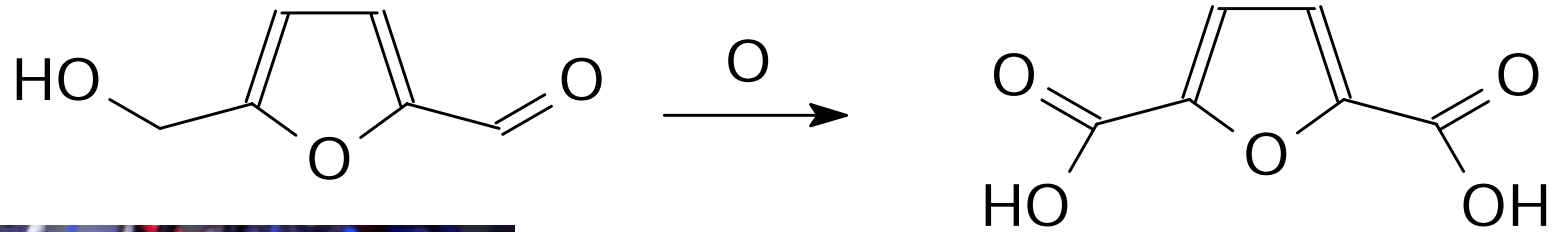
Polyalkohole



5-HMF als Plattformchemikalie



Herstellung von 2,5-Furandicarbonsäure

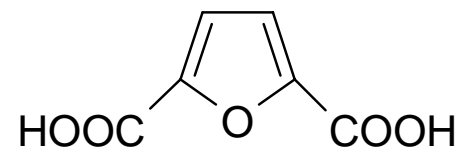


Quelle: Fraunhofer ICT

Vergleich Terephthalsäure und Furan-2,5-Dicarbonsäure



Terephthalsäure

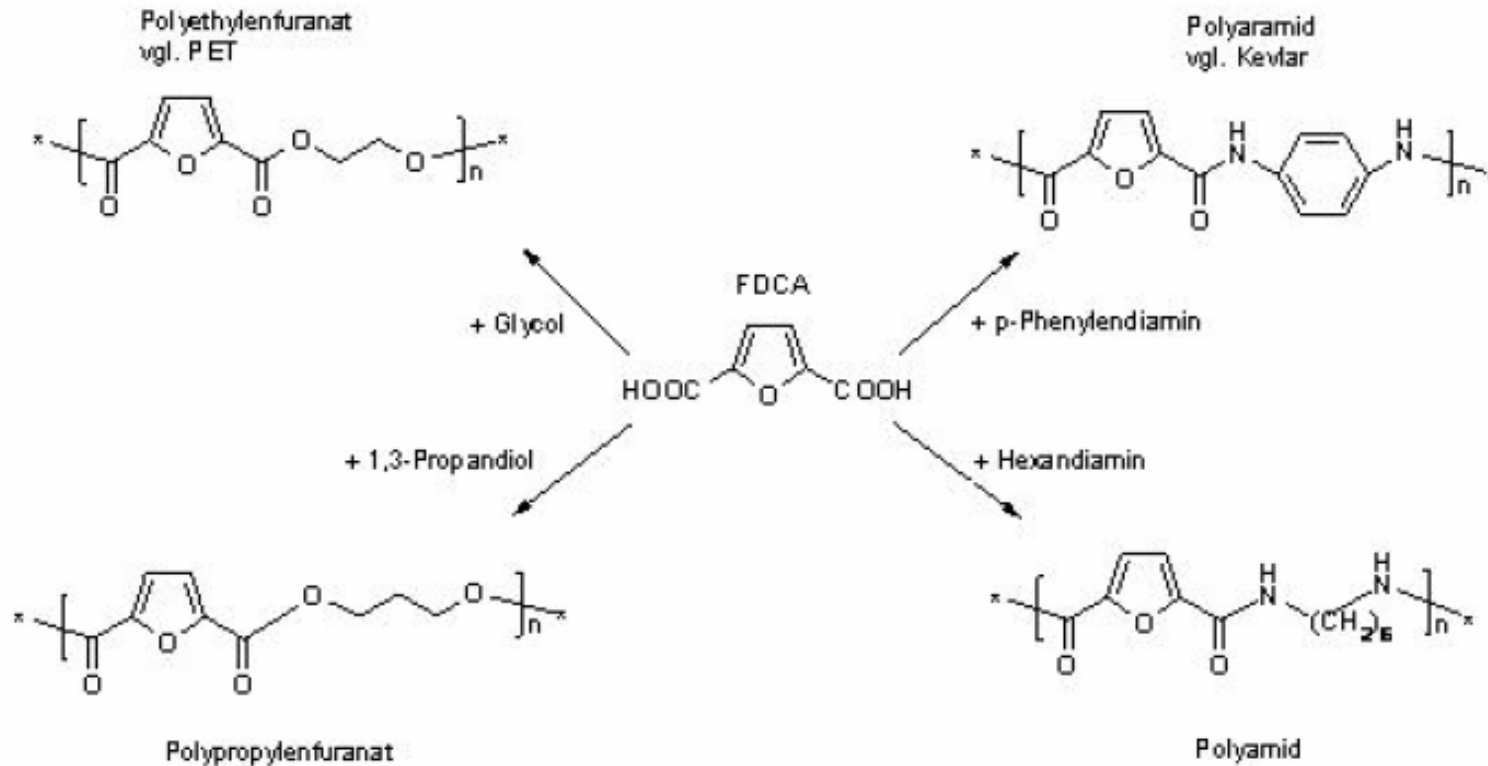


Furan-2,5-dicarbonsäure

Schmelzpunkt	subl. ≈ 300 °C	320 °C
Siedepunkt	392,4 °C	419,2 °C
Flammpunkt	205,3 °C	207,3 °C
pK _A	3,49	2,28
Dampfdruck (25 °C)	73,5 $\cdot 10^{-8}$ Torr	8,9 $\cdot 10^{-8}$ Torr
Lösungsmittel	DMF, DMSO, Essigsäure	
	Chemisch stabil, nicht toxisch	



Polymere auf Basis von 2,5-Furandicarbonsäure

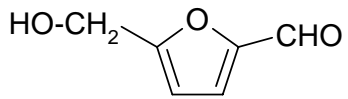


Hydrothermolyse von Kohlenhydraten

Zucker

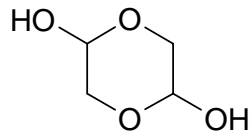
Hydrothermolyse

reduktive
Hydrothermolyse



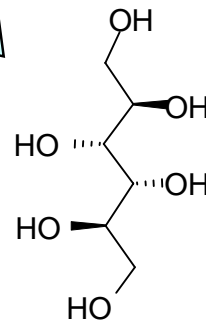
5-HMF

5-Hydroxymethylfurfural

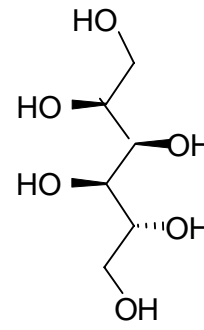


DHD

2,5-Dihydroxydioxan



Mannit

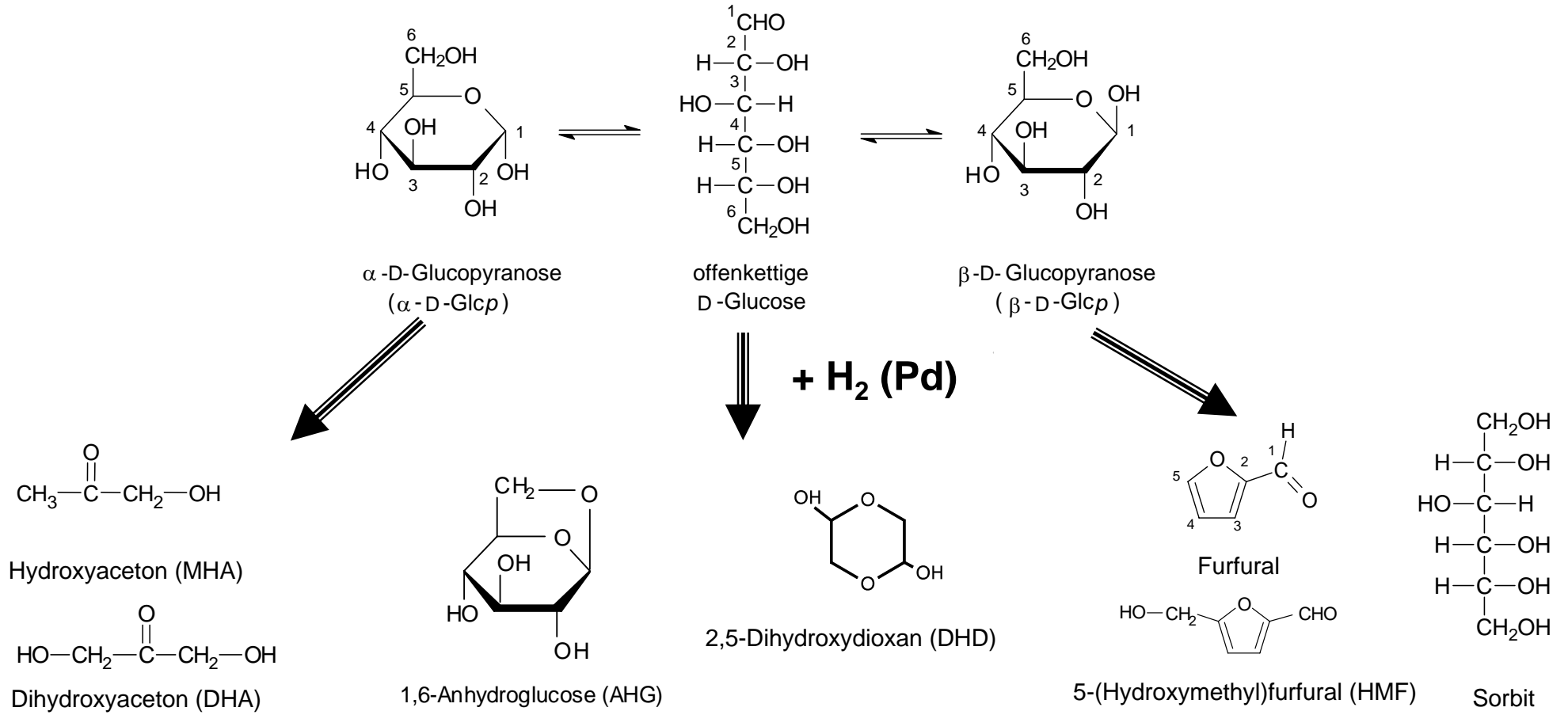


Sorbit

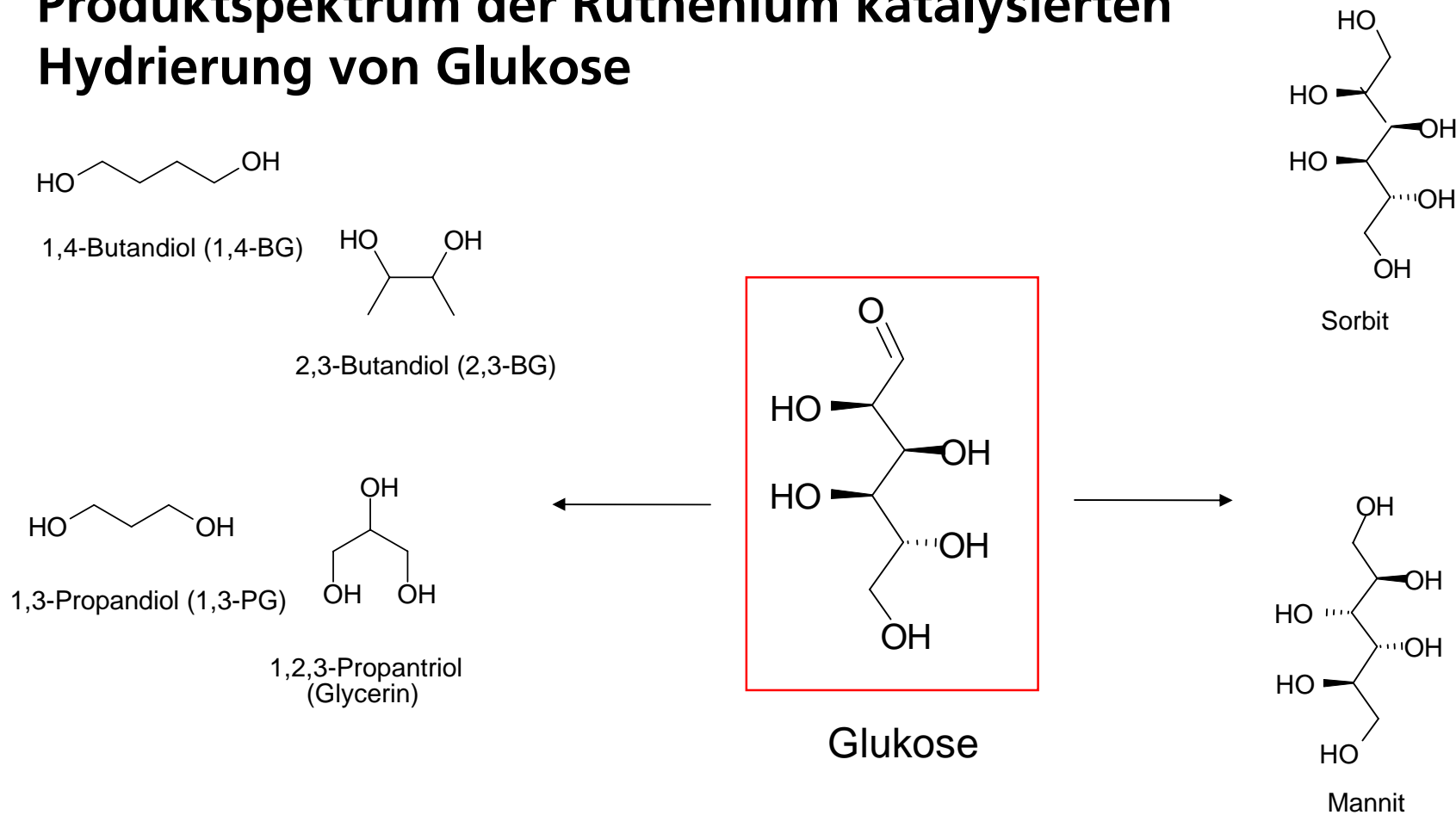
Polyalkohole



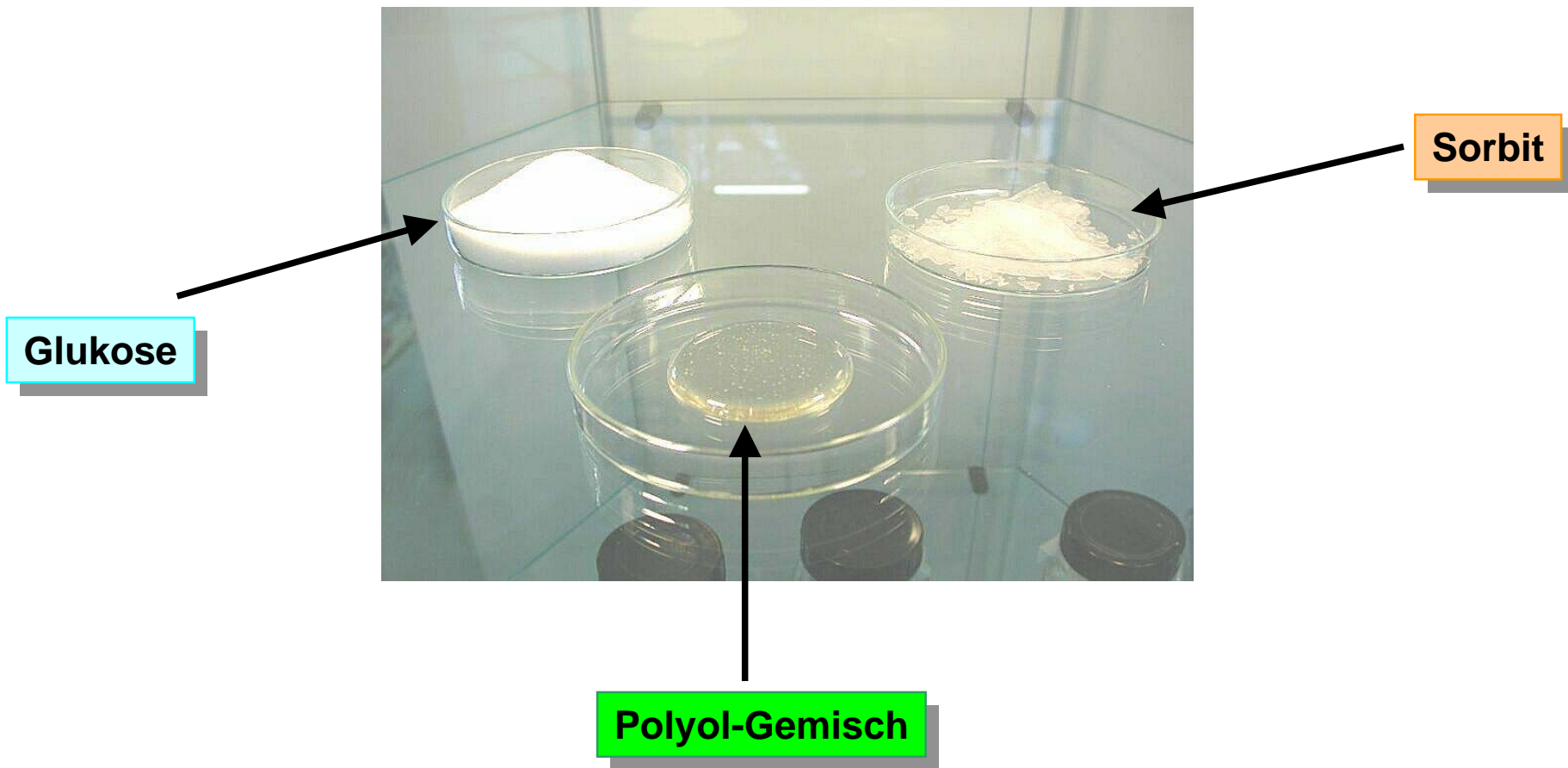
Produktspektrum der Palladium katalysierten Hydrierung von Glukose



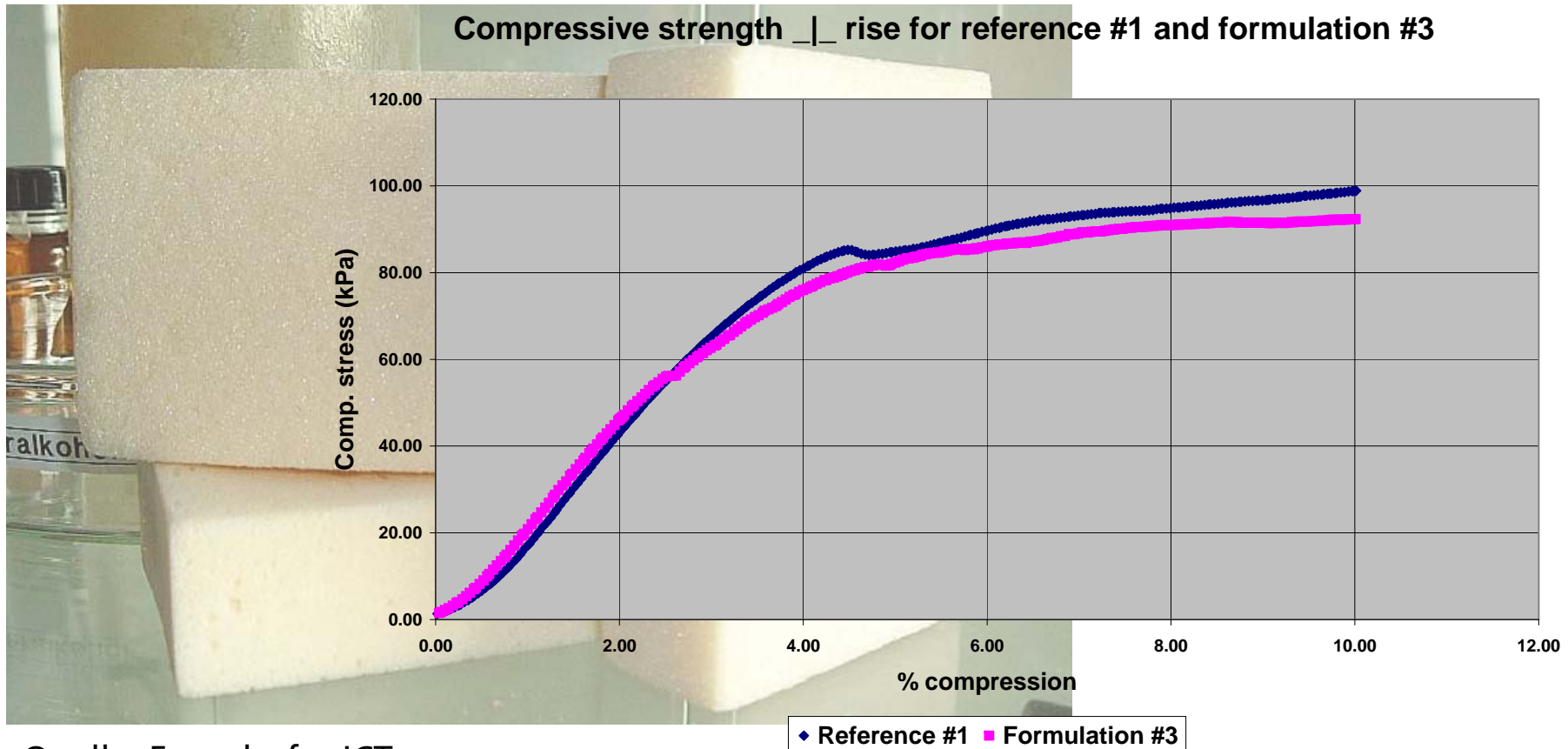
Produktspektrum der Ruthenium katalysierten Hydrierung von Glukose



Produkte der reduktiven Hydrothermolyse



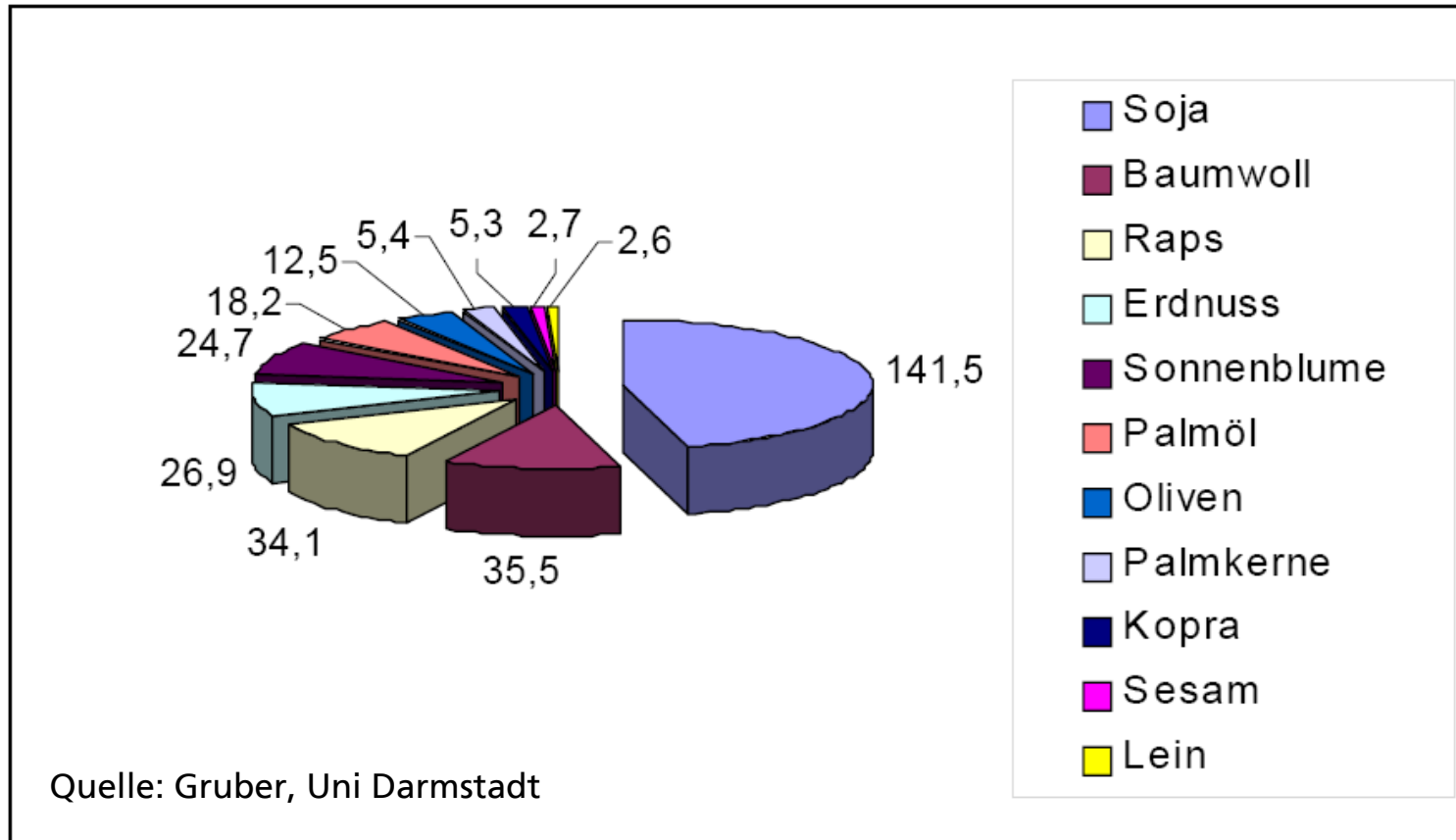
Einsatz der Polyalkohole für die Herstellung von PU-Hartschaum



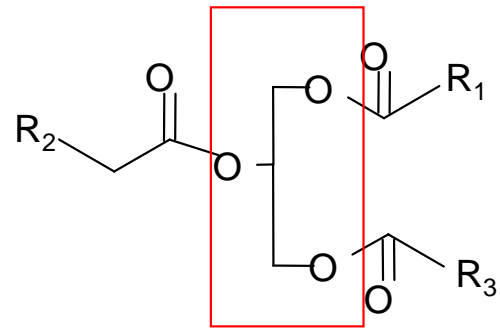
Produkte auf Basis von Fetten und Ölen



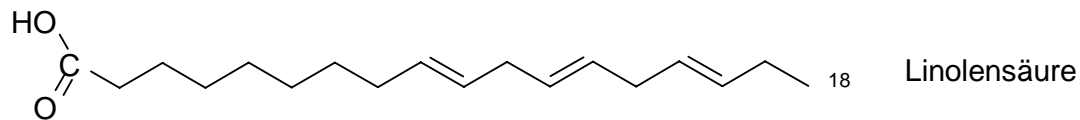
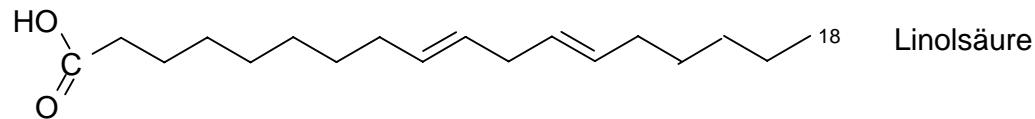
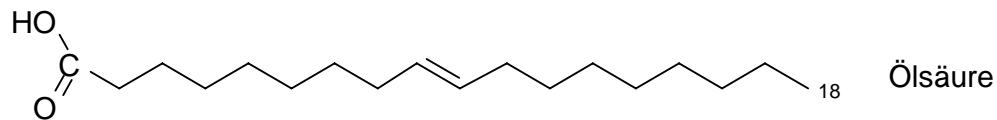
Natürliche Fette und Öle



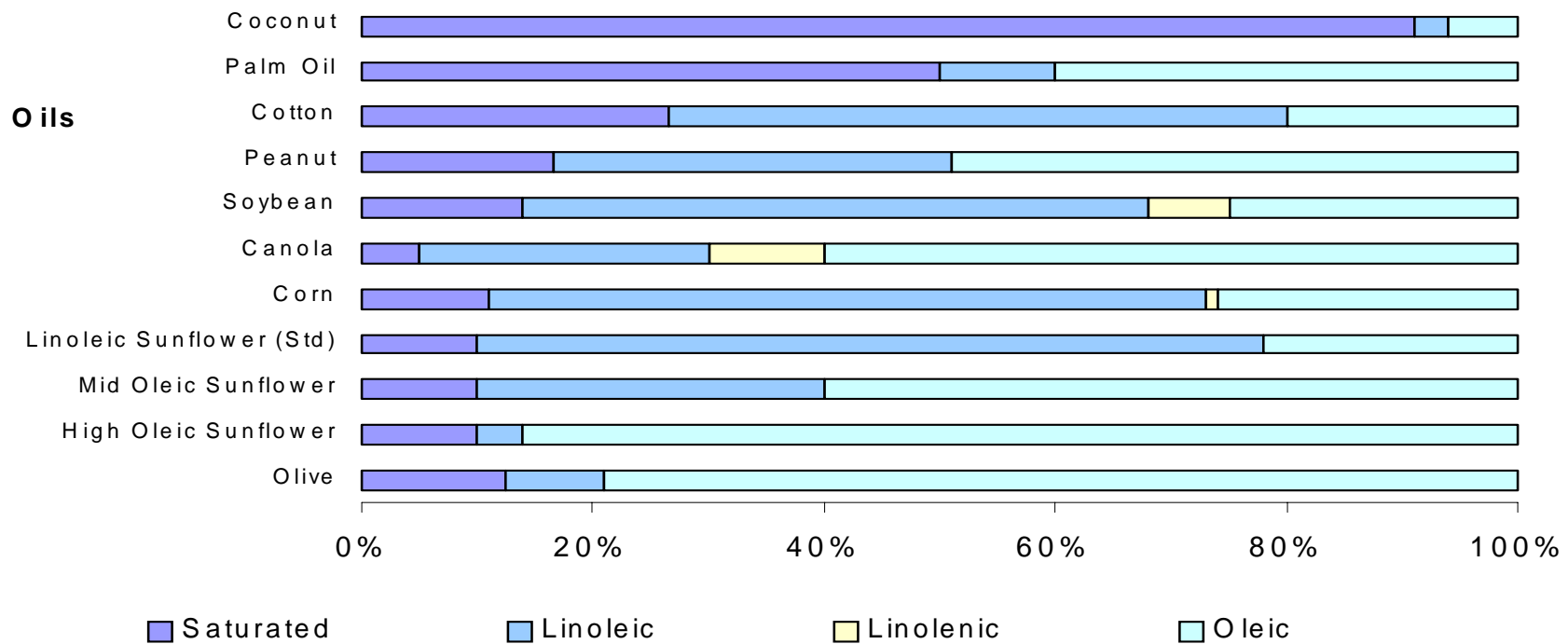
Natürliche Fette und Öle – Struktur und Zusammensetzung



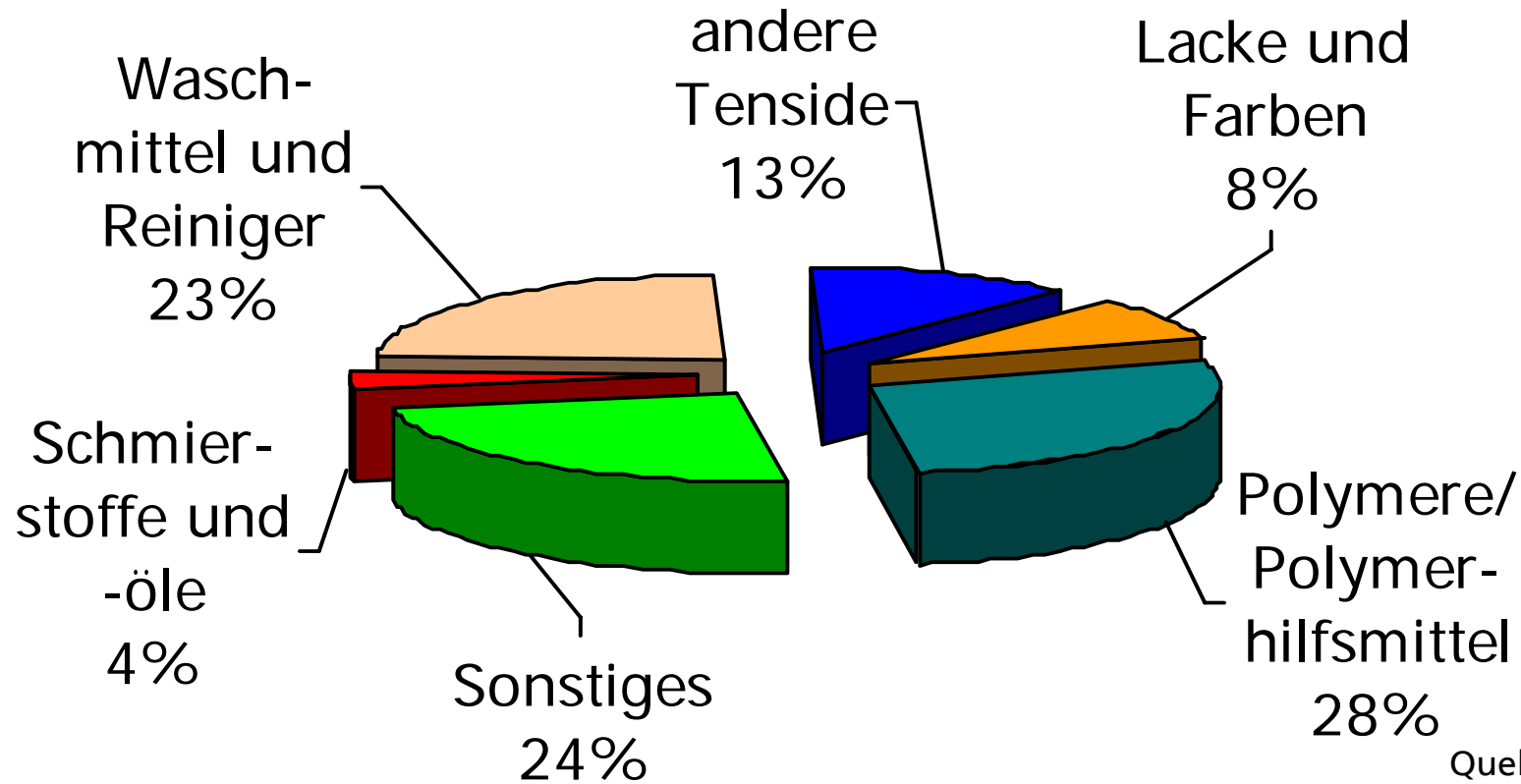
Triglyzerid



Fettsäurezusammensetzung von Ölen und Fetten

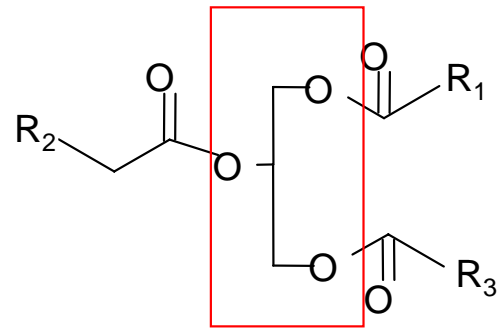


Stoffliche Nutzung - Fette/Öle



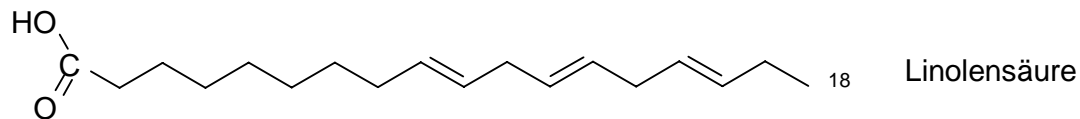
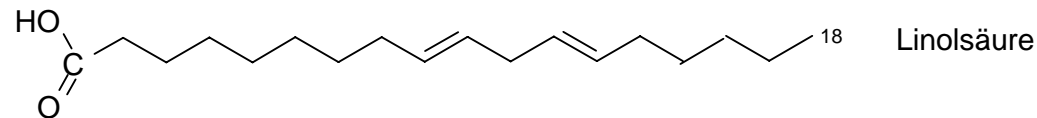
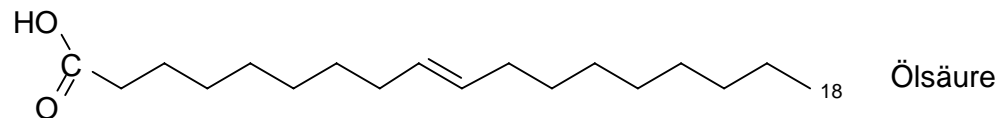
Quelle: FNR, meó consult

Natürliche Fette und Öle – Struktur und Reaktionen

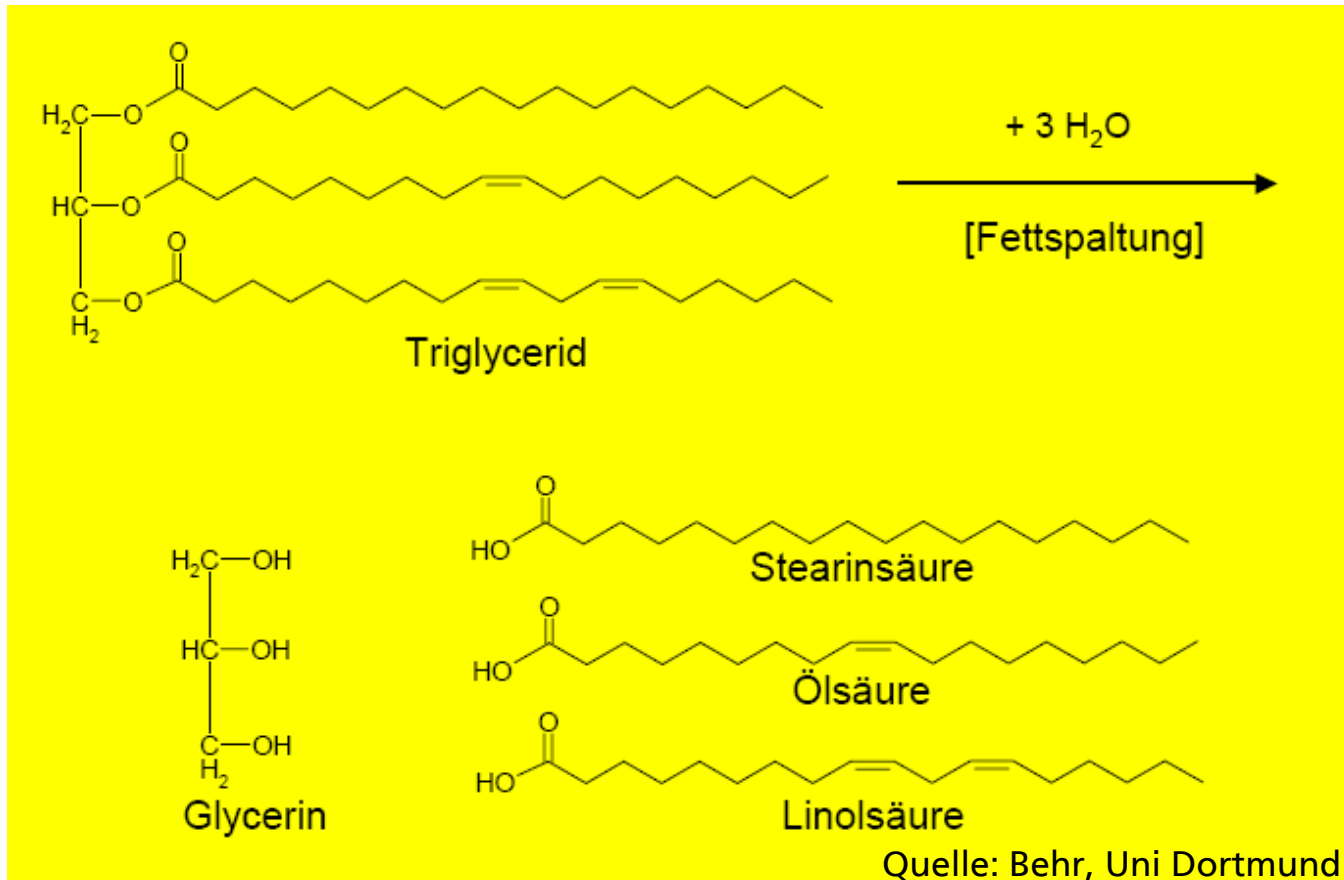


Triglyzerid

- Reaktionen an der Carboxylgruppe
- Reaktionen an der Doppelbindung
- Reaktionen an der endständigen Methylgruppe
- Reaktionen des Glyzerins



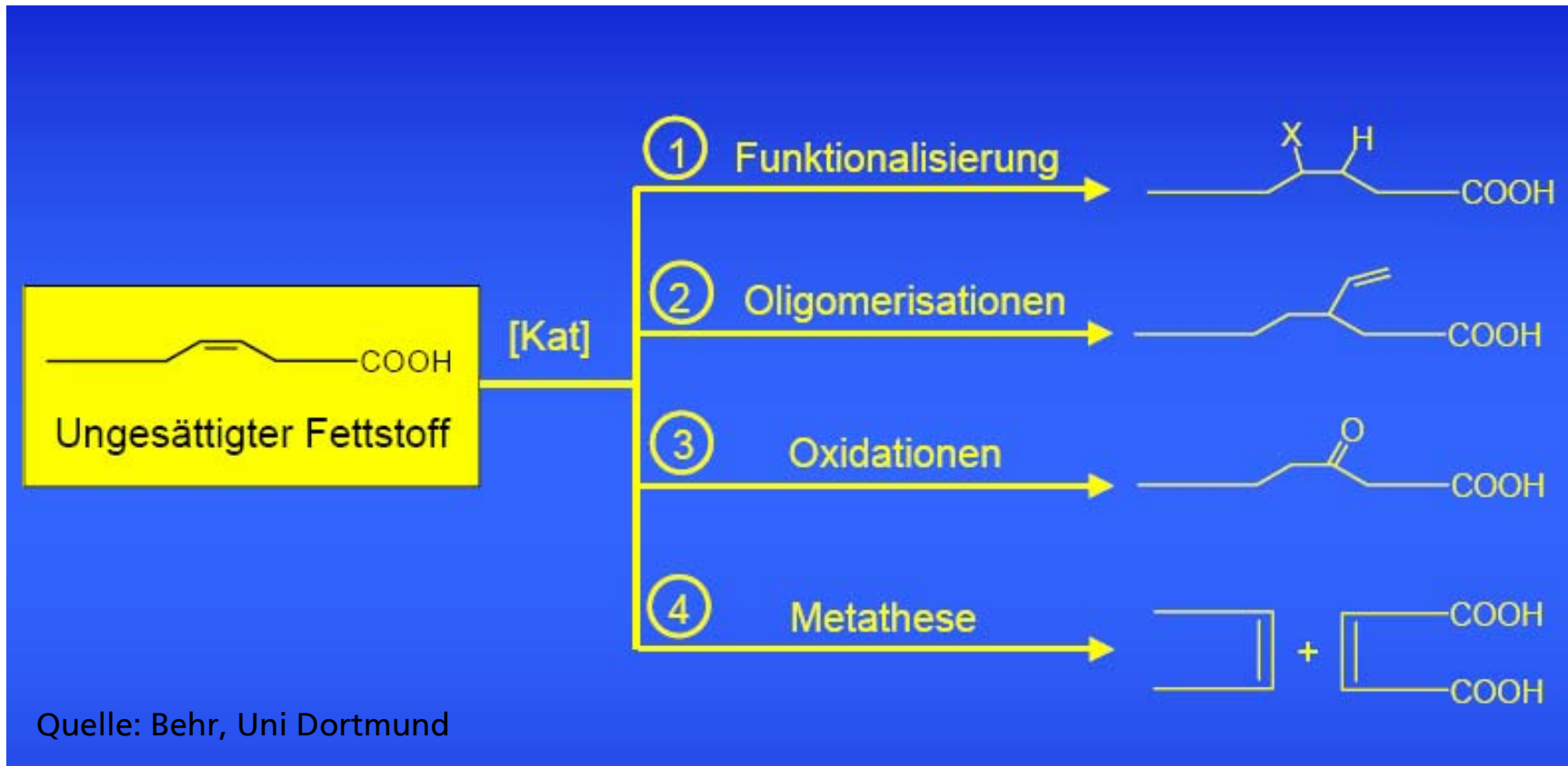
Natürliche Fette und Öle – Spaltung in die Bestandteile



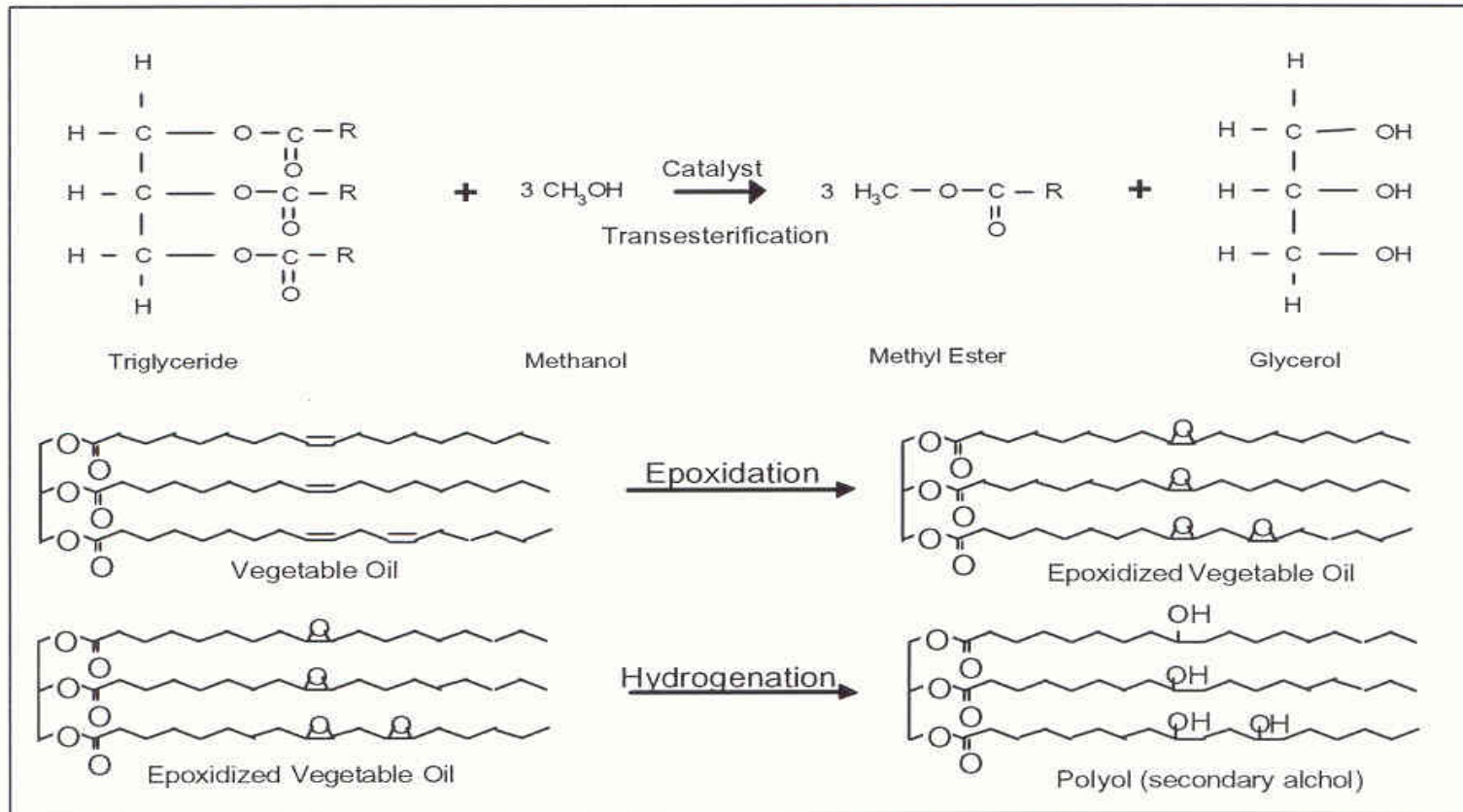
Reaktionen an der Carboxylgruppe



Reaktionen an der Doppelbindung



Reaktion an der Doppelbindung - Epoxydierung

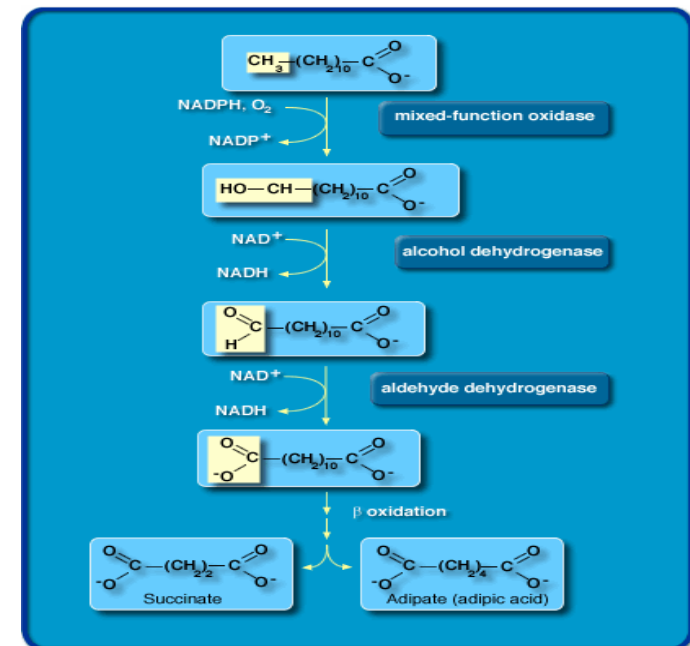
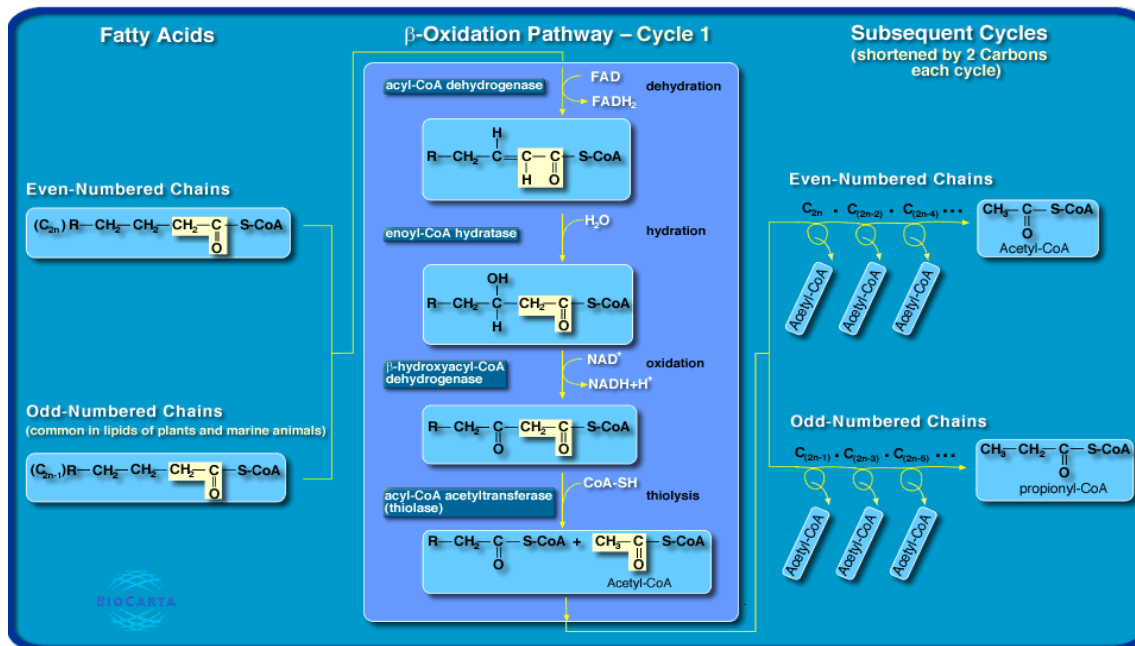


Reaktion an der Methylgruppe – Biotechnologische ω -Oxidation

Inaktivierung
der beta-Oxidation



Verstärkung/Optimierung
der ω -Oxidation



Produktionsstämme: *Candida sake*, *Yarrowia lipolytica*, *Candida tropicalis* Quelle: IGB, Stuttgart



Glyzerin als Plattformchemikalie

Primärprodukt aus der Fettsäurespaltung und Biodieselherstellung

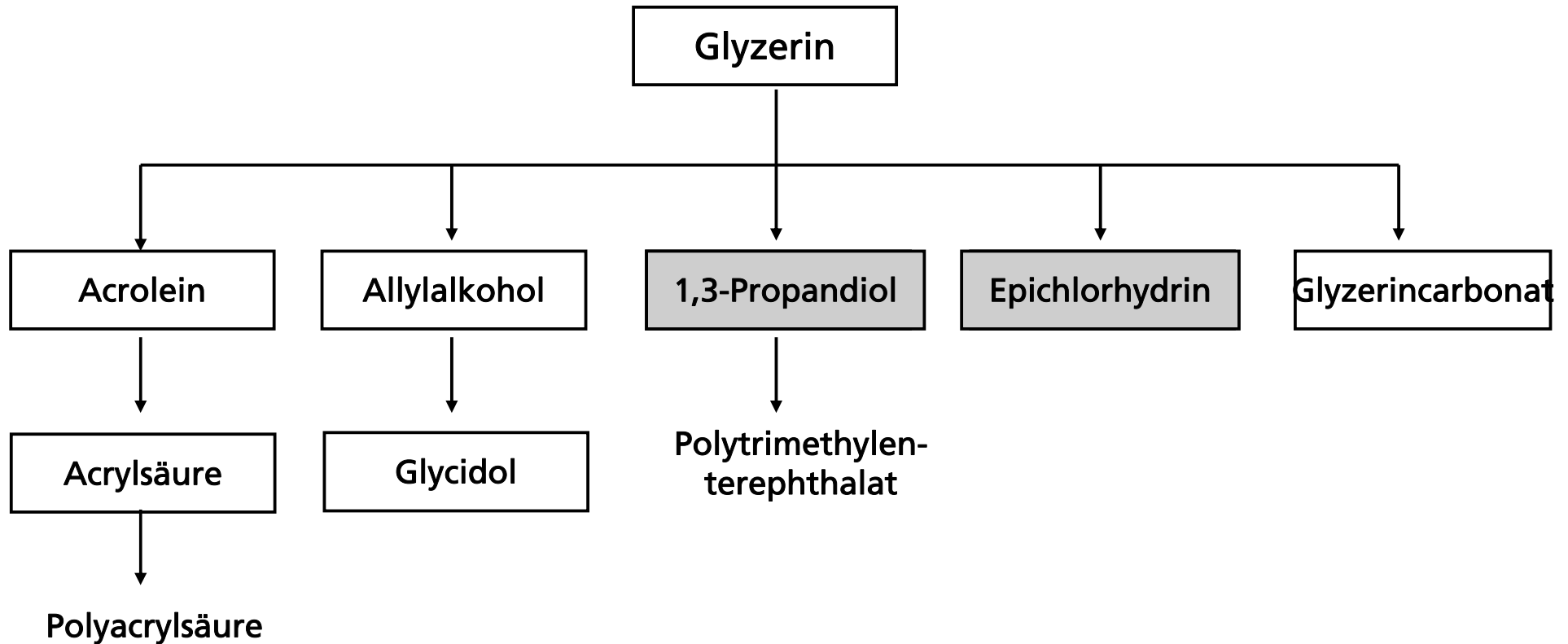
- Biodiesel - Kapazitäten in Deutschland (2006): 2,35 Mio. t/a *
- in Planung/im Bau: 2,28 Mio. t/a *
- USA – installierte Kapazität (2006): 1,90 Mio. t/a **
- im Bau: 4,60 Mio. t/a **

Verfügbares Glyzerin:	450.000 - 1.100.000 t/ a
-----------------------	--------------------------

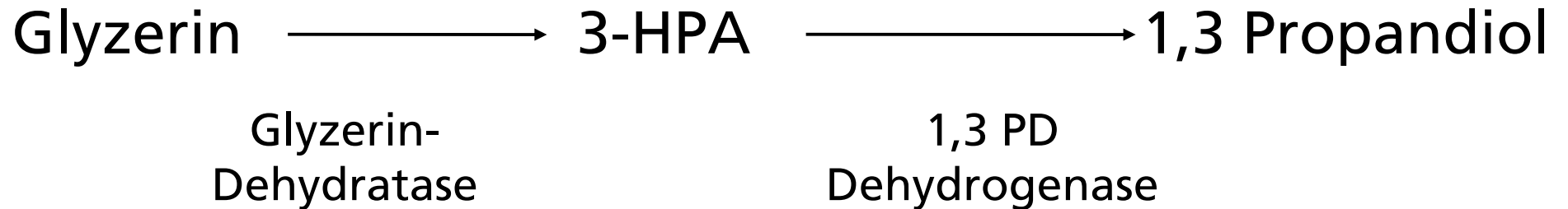
* FNR

** US National BioDiesel Board

Glyzerin als Plattform-Chemikalie

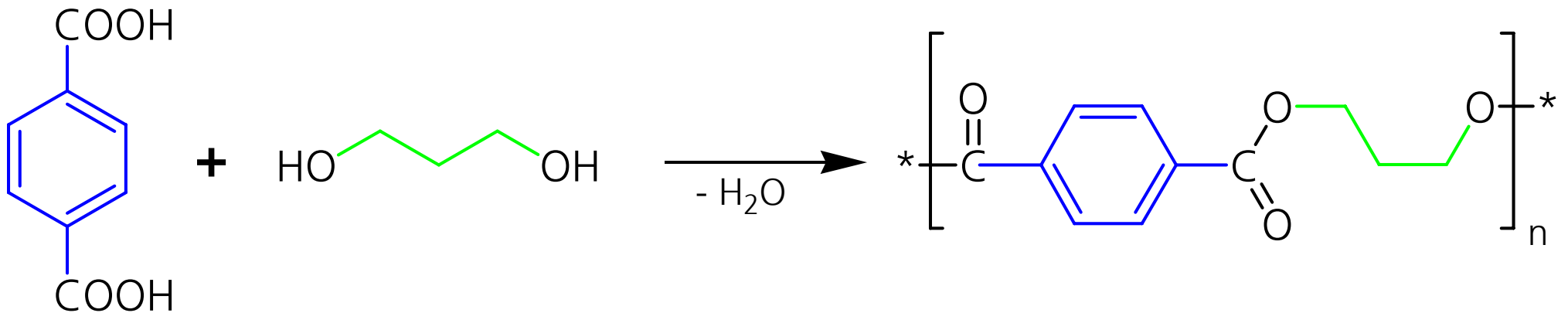


Herstellung von 1,3 Propandiol aus Glycerin (Vitamin B12 unabhängig)

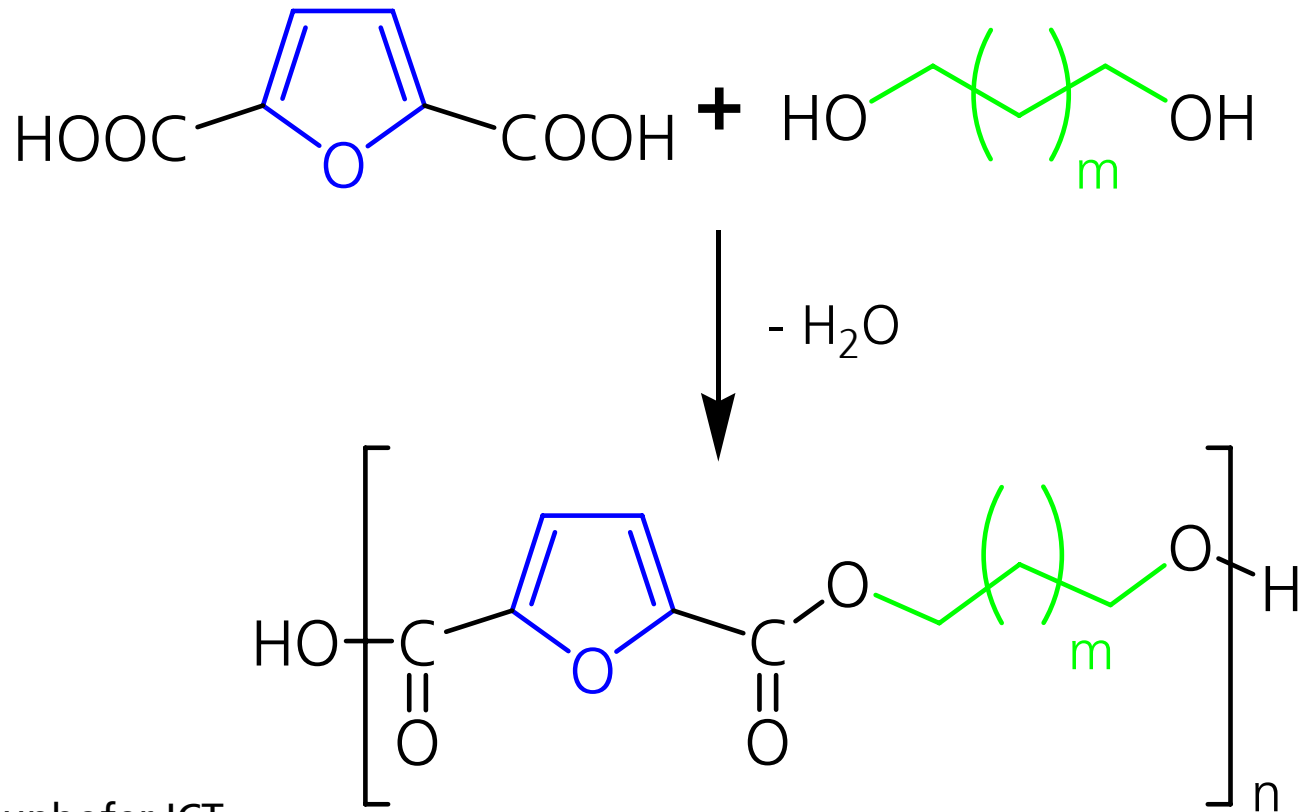


Produktionsstämme: *E. coli*, *Clostridium*

Polymere auf Basis von 1,3-Propandiol und Terephthalsäure

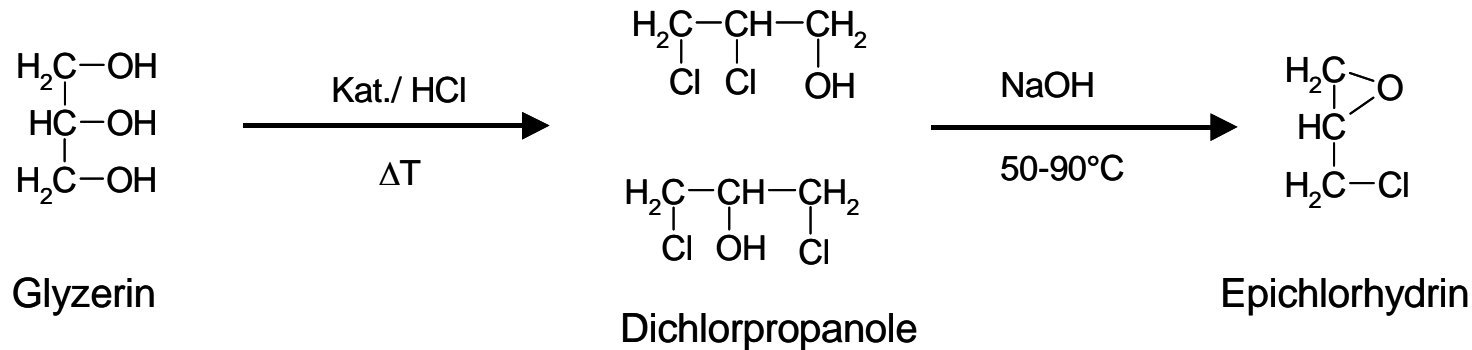


Polymere auf Basis von 1,3-Propandiol und 2,5-Furandicarbonsäure



Quelle: Fraunhofer ICT

Herstellung von Epichlorhydrin aus Glycerin



Januar 2006

"Solvay builds new 10. 000 mt/a Epichlorhydrin plant to meet growing demand with innovative production process" *

August 09, 2006:

"Dow announces to build a new 150,000 MTPA world-scale ECH plant in China, which is expected to start up in 2010" **

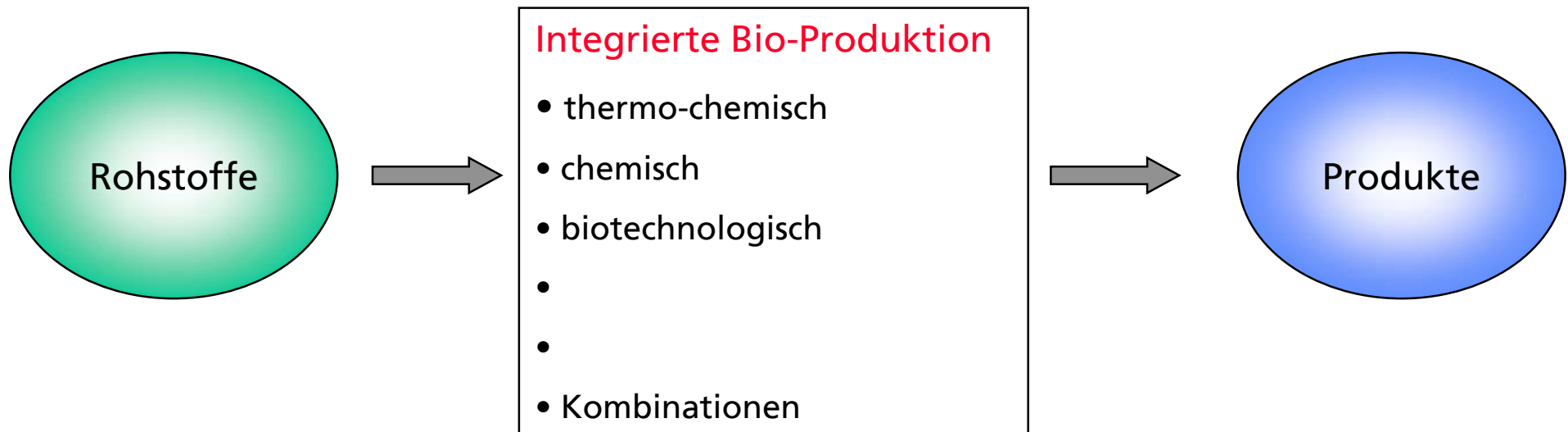
* Quelle: Solvay

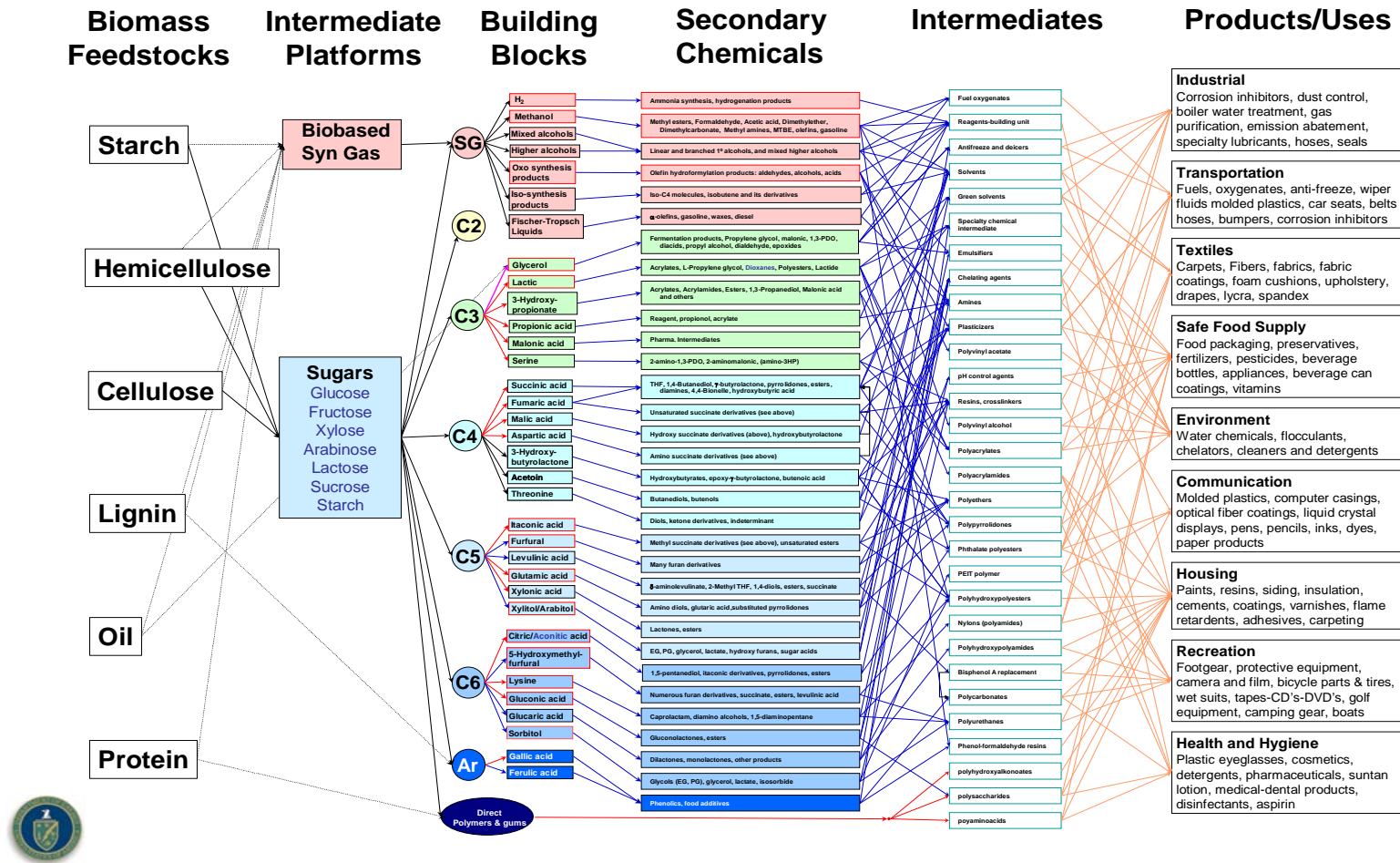
** Quelle: The Dow Chemical Company

Zusammenfassung

- Zunehmender Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen ist festzustellen.
- Bioethanol, Milchsäure, Fettsäuren und Glycerin werden bereits im technischen Maßstab eingesetzt.
- Hoher Funktionalisierungsgrad der nachwachsenden Rohstoffe erfordert neue Synthesestrategien.
- Für die Herstellung von biobasierten Produkten gibt es verschiedene Wege.
- Die Syntheseleistung der Natur sollte optimal ausgenutzt werden.
- Biobasierte Produkte bieten interessante Eigenschaften.

Ausblick – Integrierte Bioproduktion (Bioraffinerie)





Vielen Dank für die Unterstützung der Arbeiten

BMBF und Projektträger DLR und PTJ

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

BMLEV und Projektträger FNR

Universitäre Projektpartner

Industrielle Projektpartner

Fraunhofer-Gesellschaft

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

