

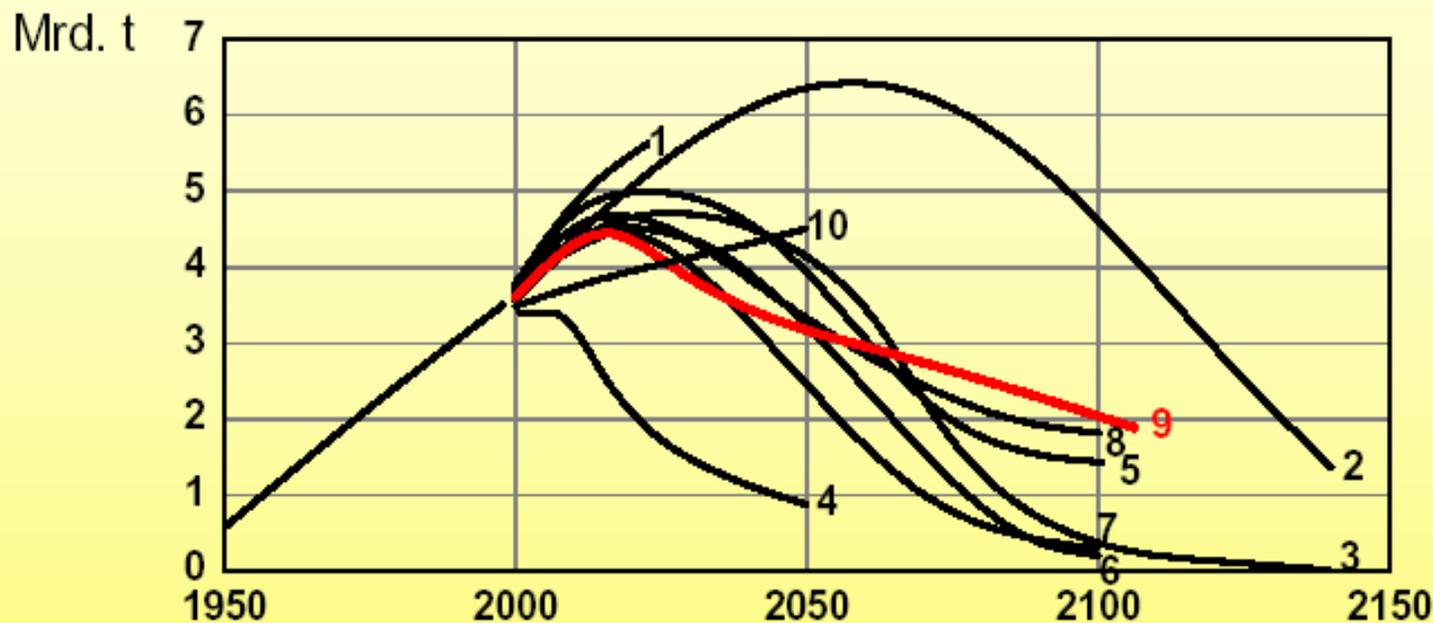
Chemische Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen: Möglichkeiten und Grenzen

K.H. Maurer
Hochschultag 2005
Wissenschaftszentrum Weihenstephan
TU München
24. Juni 2005

Chemische Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen

- **Gliederung**
 - **Prognosen**
 - **Nachwachsende Rohstoffe: Biomasse, Energie und Chemie**
 - **Wettstreit von Chemie und Biotechnologie**
 - **Kohlenhydrat-basierte Stoffproduktion**
 - **Fett/Öl-basierte Stoffproduktion**
 - **Nachhaltigkeit als Schlüssel zur Etablierung weißer Biotechnologie**

Erdölproduktion - Prognosen



- 2 US-DOE 1999
- 3 ODELL 1998, konv. + nicht konv., EUR > 800 Mrd. t
- 4 ODELL 1998, nur konv., EUR ca. 450 Mrd. t
- 5 CAMPBELL 1997, nur konv. EUR ca. 250 Mrd.t
- 6 EDWARDS 1997, konv. + nicht-konv., EUR > 500 Mrd. t
- 7 HILLER 1999, nur konv., EUR 350 Mrd. t
- 8 HILLER 1999, konv. + nicht-konv., EUR 580 Mrd. t
- 9 Shell 1995, konv + nicht-konv., EUR ca. 600 Mrd. t**
- 10 WEC 1999, konv. + nicht-konv.

EUR = Estimated Ultimate Recovery

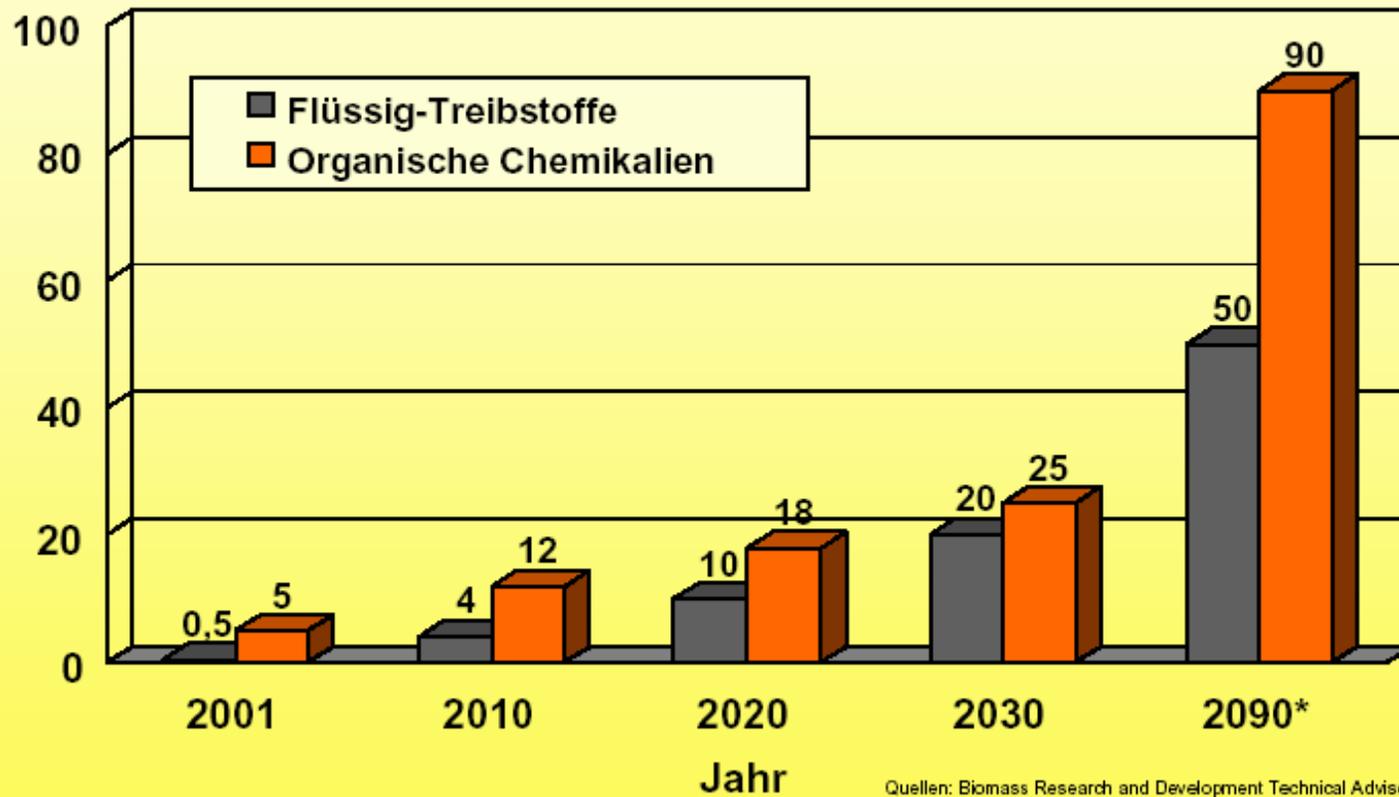
Quelle: Hiller, K.; Kehrer, P. (2000), Erdöl Erdgas Kohle 116, (9) 427

Ziele & Prognosen der USA

Bioenergie & Bioprodukte



Anteil an der Gesamtproduktion [%]



Quellen: Biomass Research and Development Technical Advisory Committee - U.S.A. 2002
* National Research Council U.S.A. 2000

Quelle: FAL, Braunschweig



Agricultural product



Enzymatic

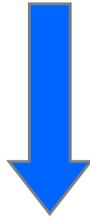
Physical



Sugar



Microbiology



Biofuel
H₂
EtOH

Biomaterials
Polylactic Acid
1,3-Propanediol
PAA

Biomaterials
Food Ingredients
Pharmaceuticals
Fine Chemicals





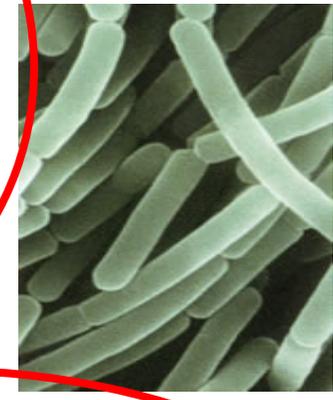
Agricultural product

Enzymatic Biomass
 Physical

Sugar



Enzymatic Microorganisms



Energy
 Biofuel
 H₂
 EtOH

Chemicals
 Biomaterials
 Polylactic Acid
 1,3-Propanediol
 PAA

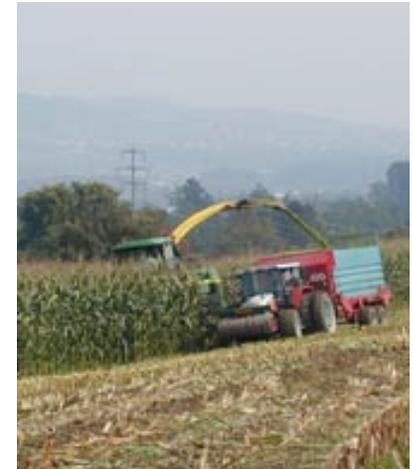
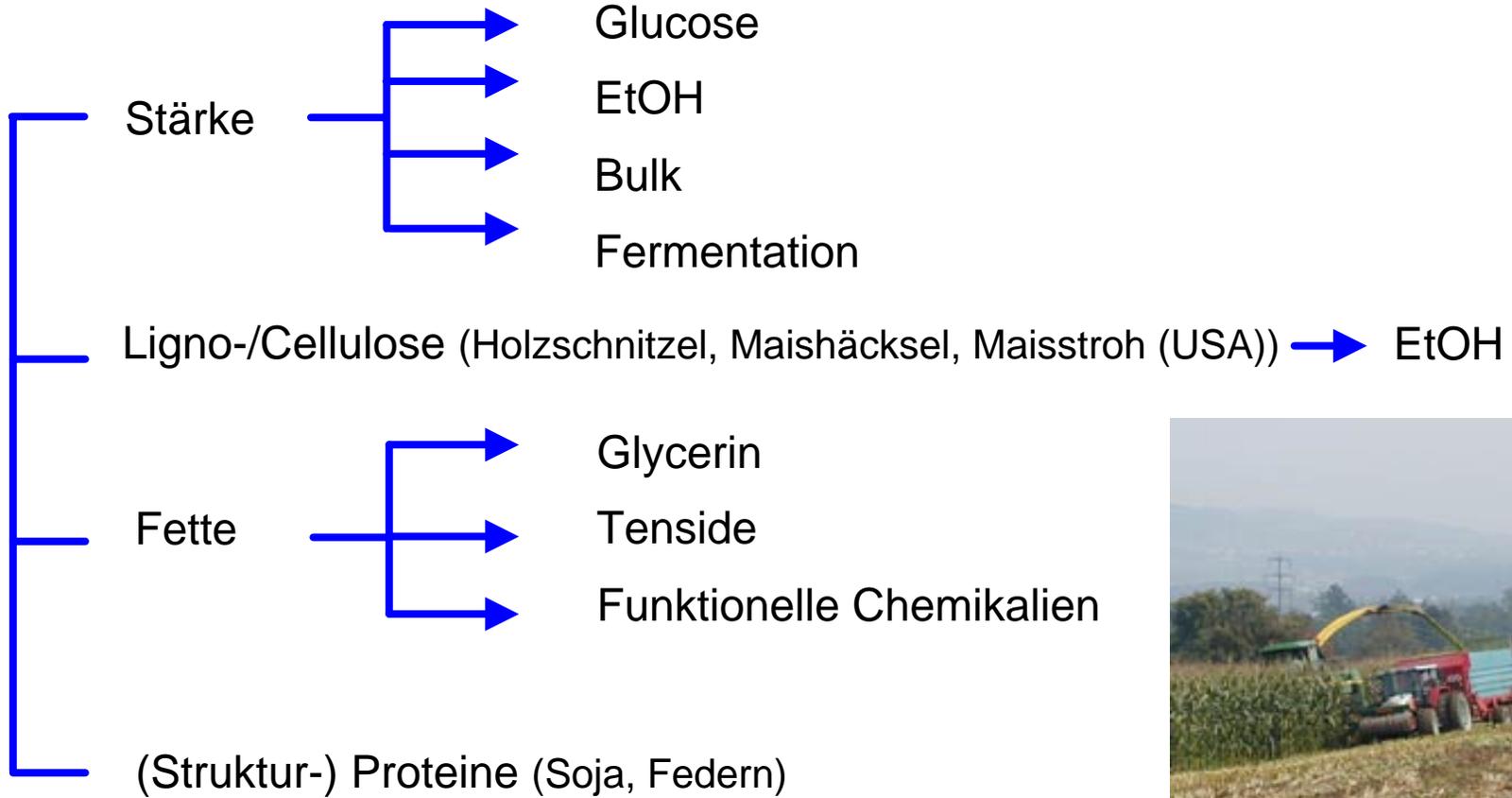
Chemicals
 Biomaterials
 Food Ingredients
 Pharmaceuticals
 Fine Chemicals



Nachwachsende Rohstoffe - Wettstreit zwischen Chemie und Biotechnologie

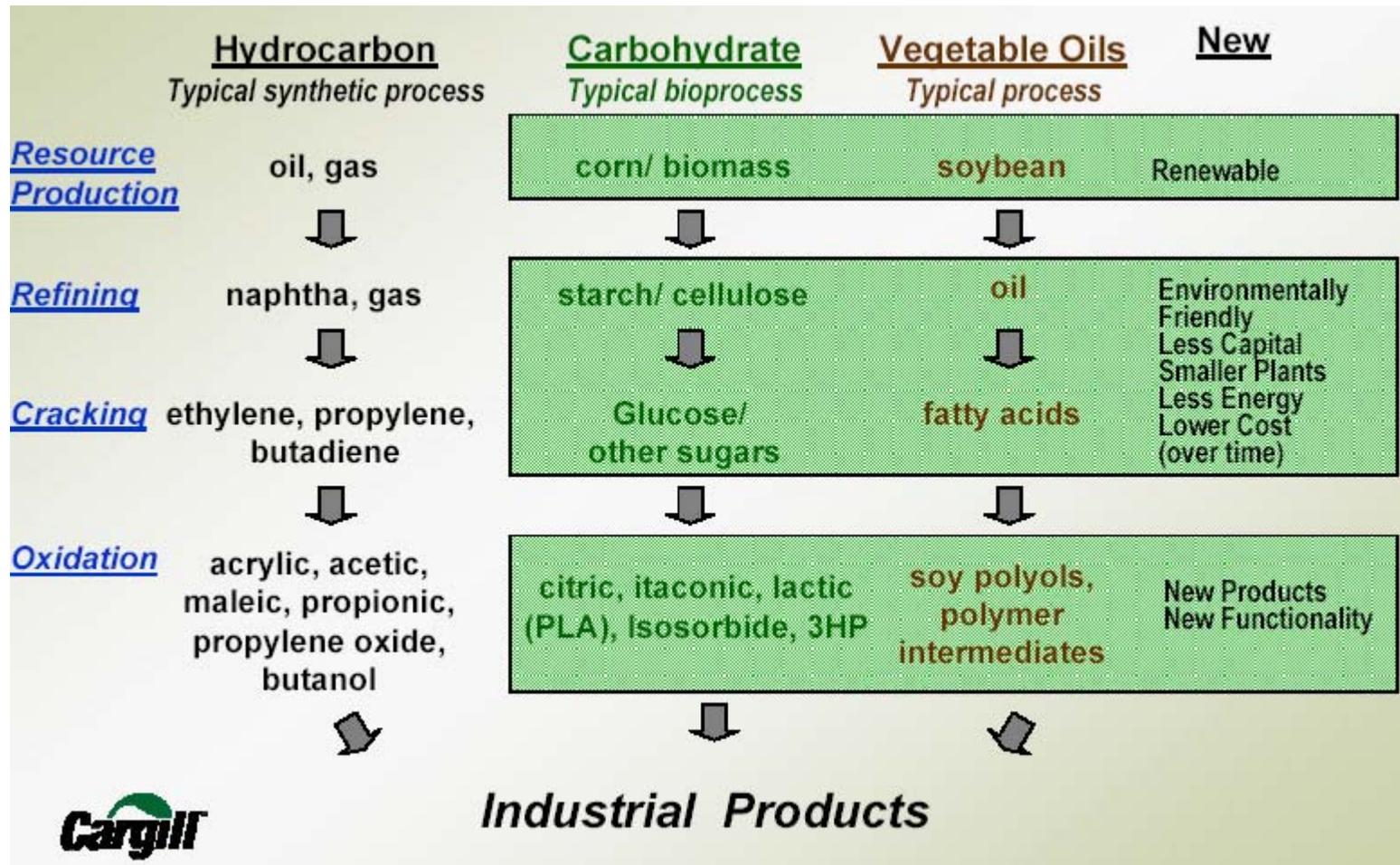
- **Chemie:**
 - Etabliertes Feld
 - Innovation nur bei veränderten Rohstoffkosten
- **Biotechnologie (= weiße Biotechnologie)**
 - Neue Ideen
 - Innovation abhängig von
 - neuen Verfahren
 - Investitionen
 - Rohstoffkosten

Weißer Biotechnologie - Chemische Rohstoffe



Firmen: Cargill, Cargill/Dow, Du Pont, Roquette, DSM, Cognis

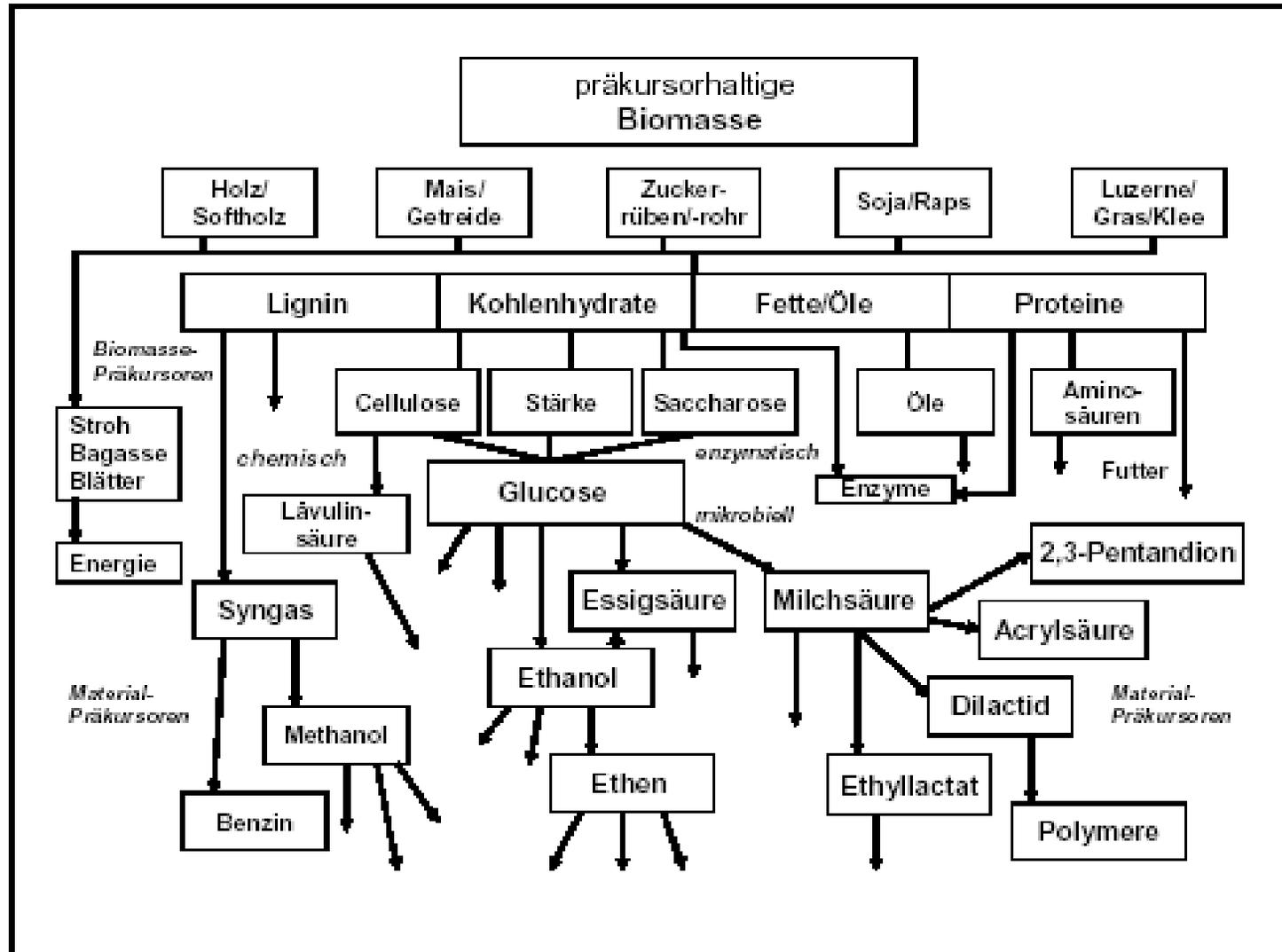
Vergleich Raffinerie und Bioraffinerie



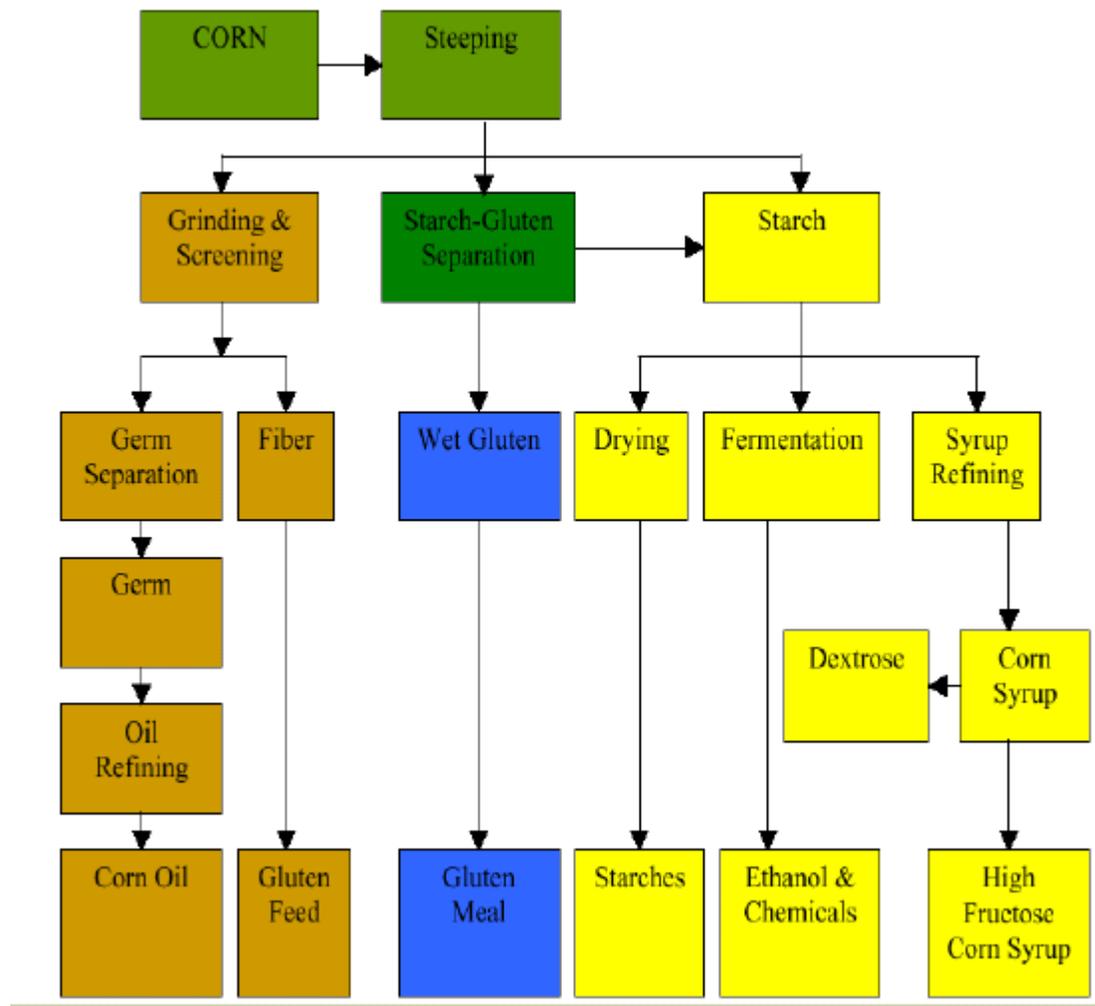
Quelle: Cargill

Bioraffinerie-Grobschema für vorstufenhaltige Biomasse unter Bevorzugung der Kohlenhydratlinie

aus: Busch und Kamm et al., 2004



Bioraffinerie auf Basis von Mais (Cargill)



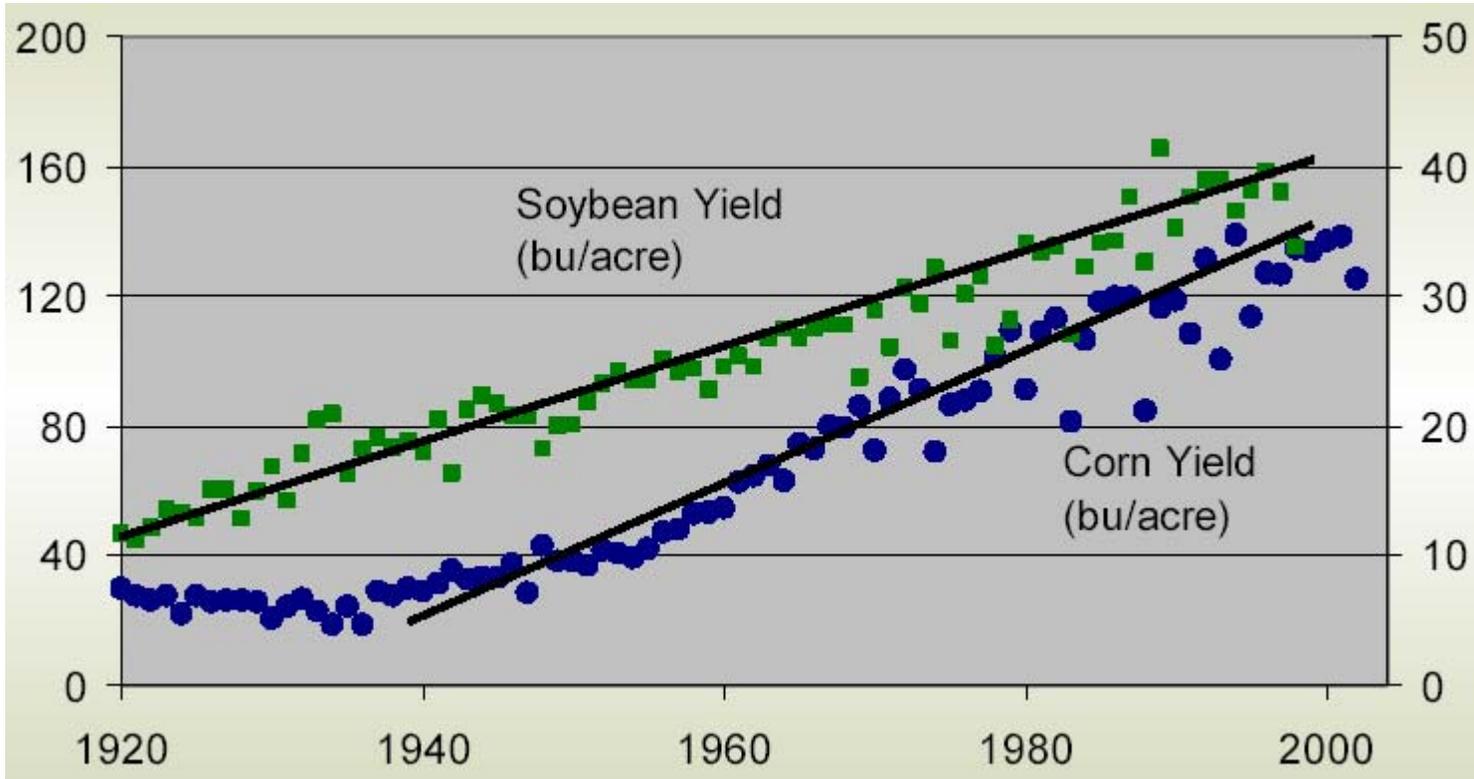
Quelle: Cargill

Nachwachsende Rohstoffe werden zunehmend kompetitiv mit petrochemischen Rohstoffen ...



Quelle: Cargill

... weil die Ernteaussbeuten weiter steigen

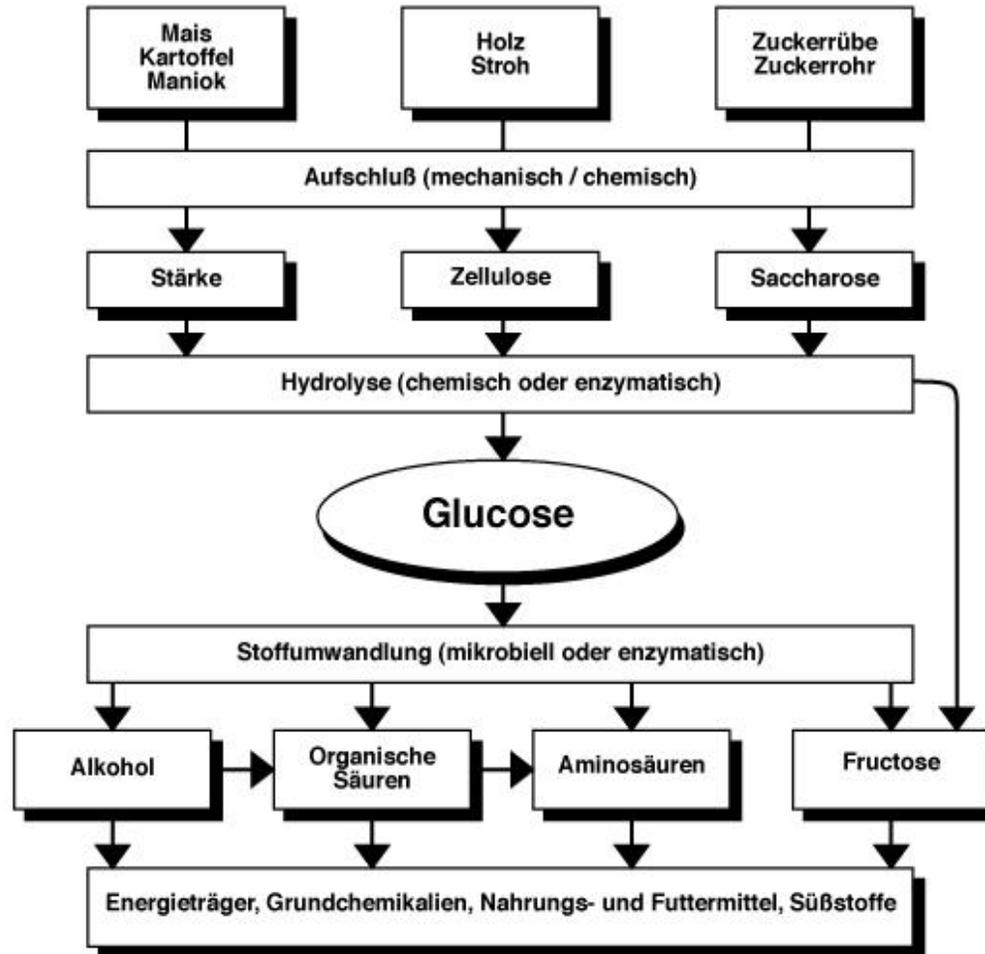


Quelle: Cargill

Weltproduktion an Kohlenhydraten

- **Celluloseaufbau und-verbrauch pro Jahr geschätzt auf 10^{11} Tonnen**
 - davon
 - Holz (Ligninocellulose) 10^6 Millionen Tonnen
 - Baumwolle 2×10^4 Millionen Tonnen
 - Zucker 1×10^5 Millionen Tonnen

Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe



Kohlenhydrat basierte Stoffe

Aus Cellulose:

- **Modifizierte Cellulose**
- **Glucose**

Aus Stärke:

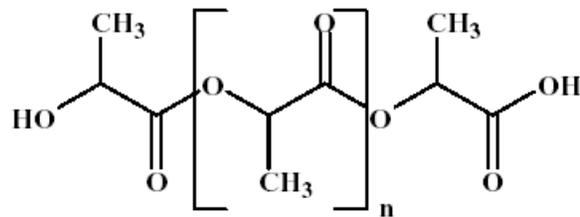
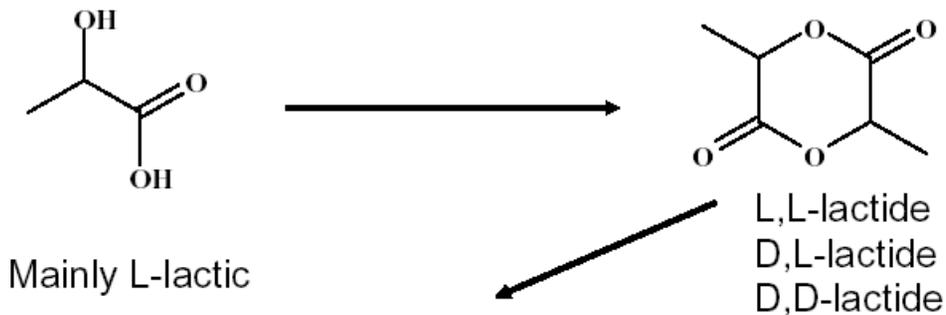
- **3-Hydroxy-Propionsäure als Basischemikalie (Cargill)**
- **1,3 Propandiol für Polymere (DuPont)**
- **Milchsäure (Cargill-Dow) für Polylactidsäure (PLA)**
- **Acrylamid/Polyacrylamid**
- **Bernsteinsäure (Succinic Acid)**

Aus Milchzucker:

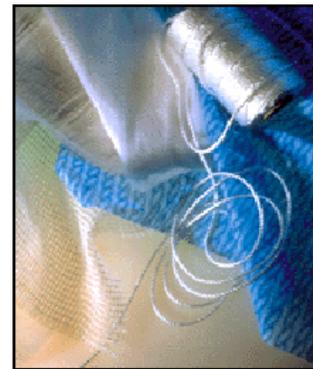
- **Lactobionsäure als Komplexbildner**

Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) für PLA

Polylactic acid (NatureWorks, LLC)

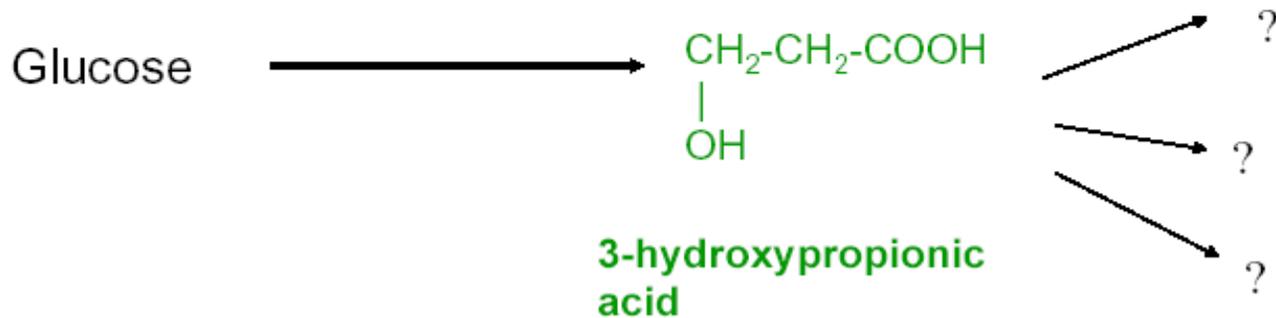
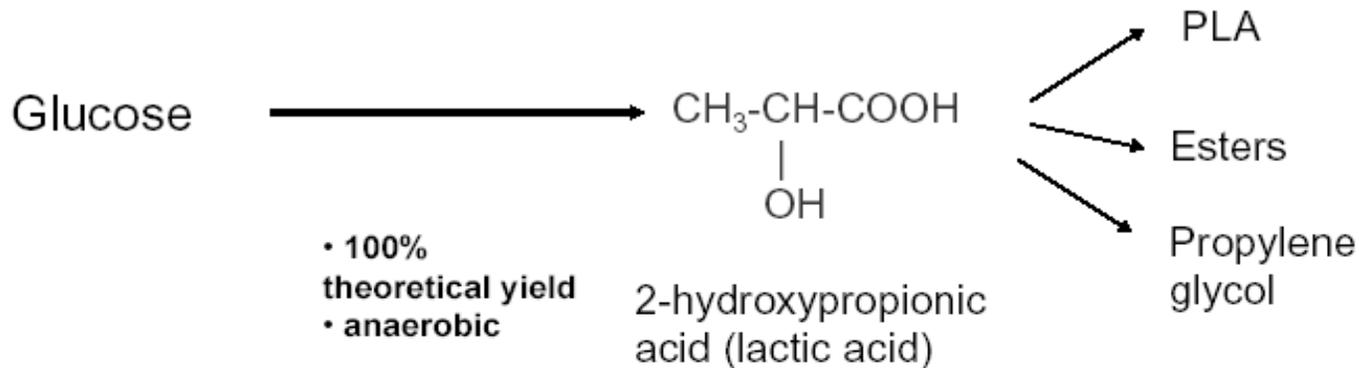


Poly(lactide) fibers (Ingeo™)



Quelle: Cargill

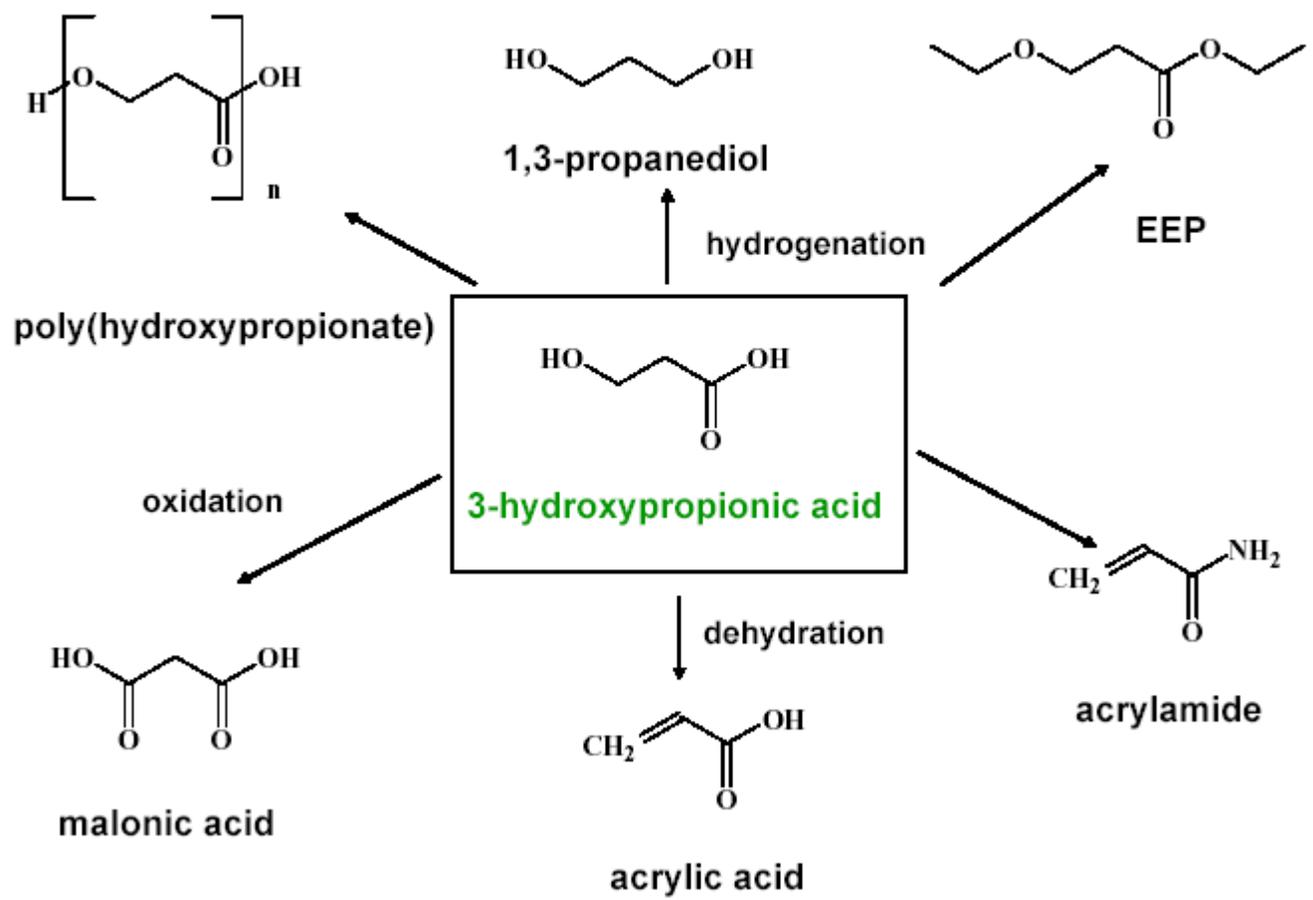
Fermentative Gewinnung von Milchsäure und 3-Hydroxypropionsäure (Cargill)



Quelle: Cargill

3-Hydroxypropionsäure als neue Basischemikalie

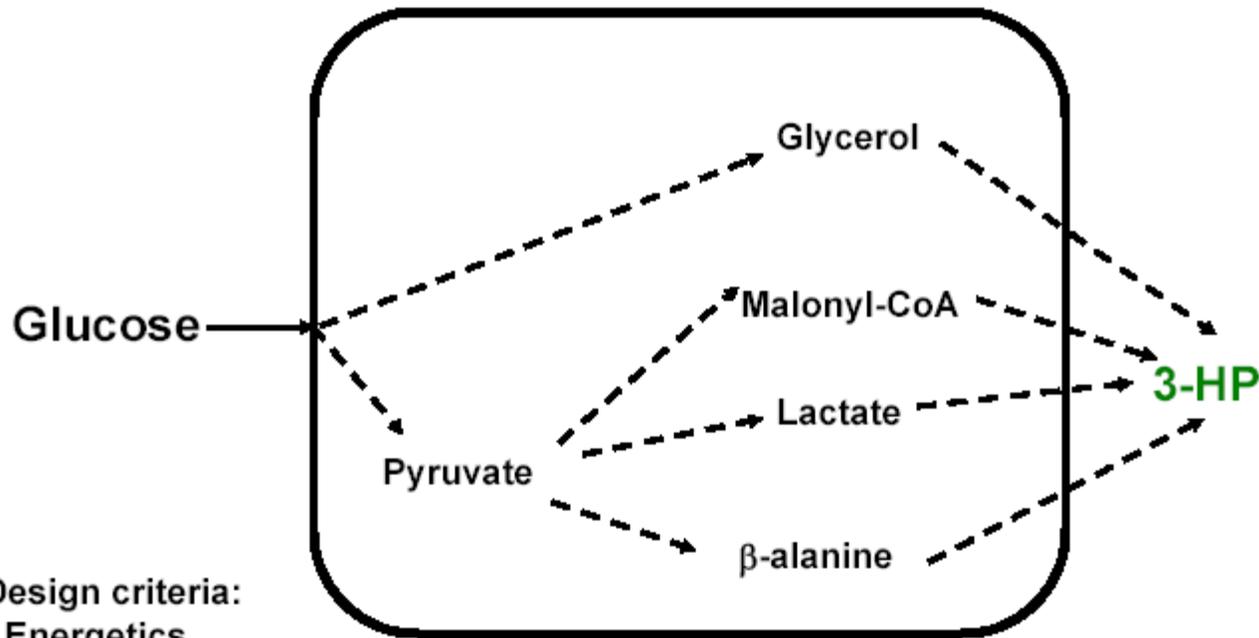
3-HP as a platform chemical



Quelle: Cargill

Metabolic engineering zur fermentativen Gewinnung von 3-Hydroxypropionsäure

Metabolic pathway design

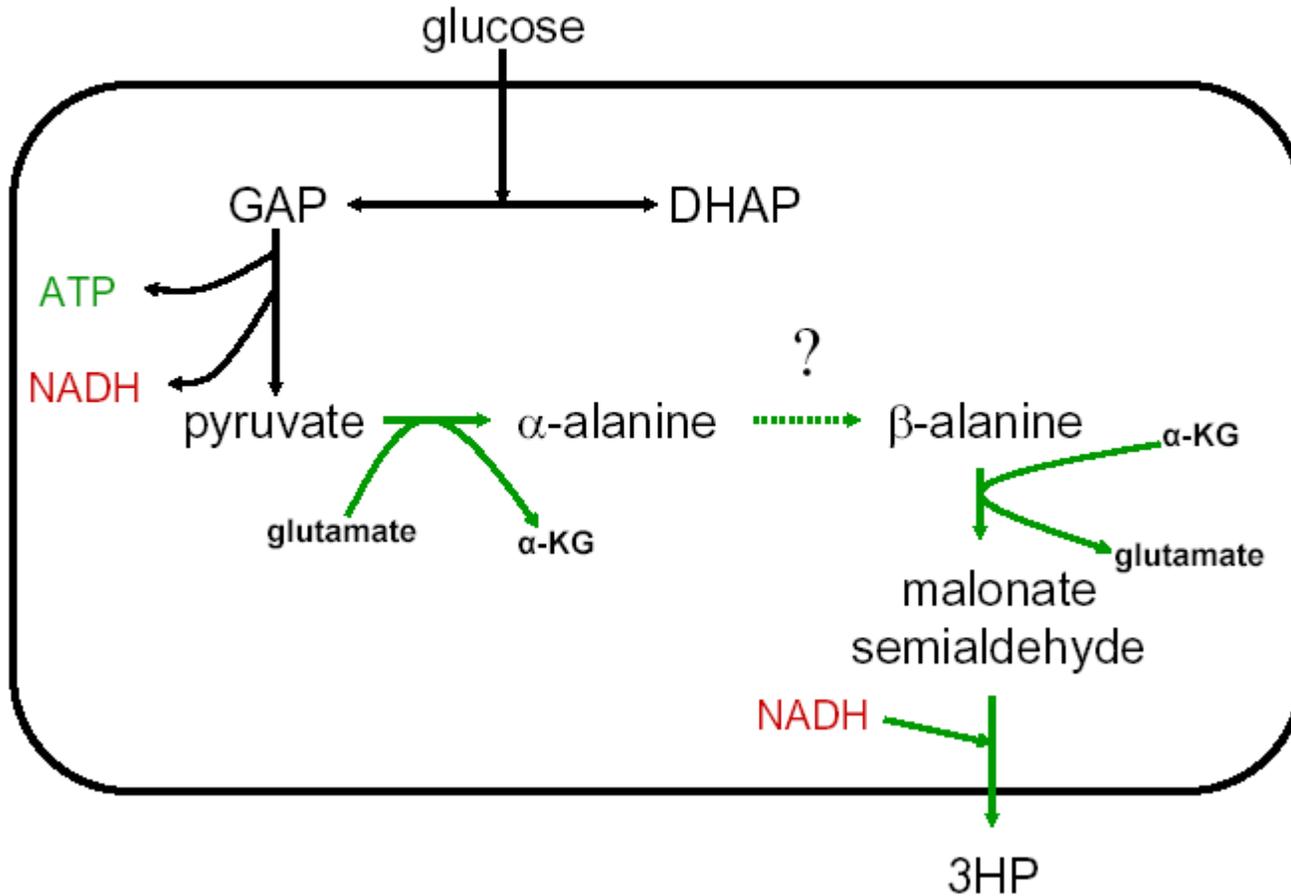


Design criteria:

- Energetics
- Maximum theoretical yield
- Availability of enzymes / genes
- Co-factor requirements of enzymes
- Intellectual property/FTO

Optimierung des β -Alanin-Wegs zur 3-Hydroxypropionsäure

β -Alanine pathway

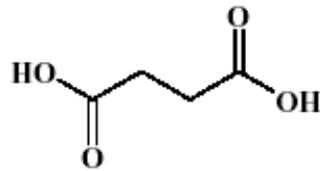


Quelle: Cargill

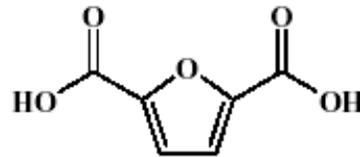
US-Programm zur Entwicklung neuer Basischemikalien



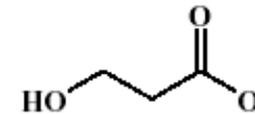
DOE Biomass Program "Top 10" Platform Chemicals



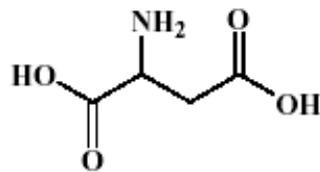
succinic acid



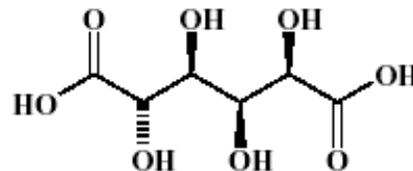
2,5-furandicarboxylic acid



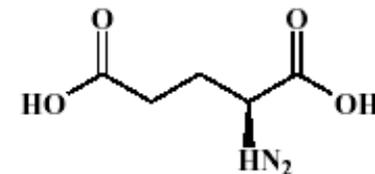
3-hydroxypropionic acid



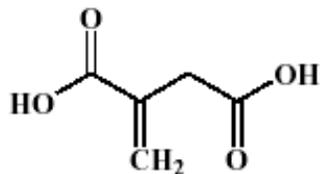
aspartic acid



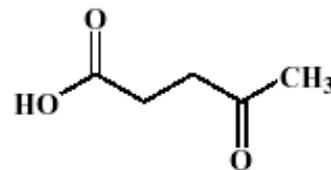
glucaric acid



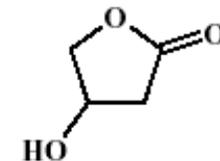
glutamic acid



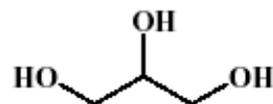
itaconic acid



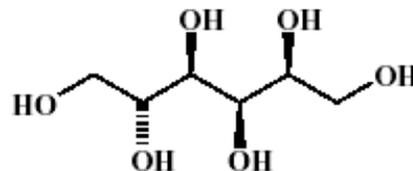
levulinic acid



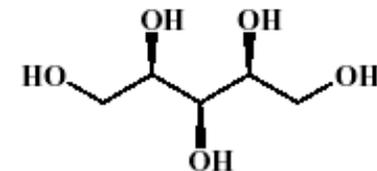
3-hydroxybutyrolactone



glycerol



sorbitol



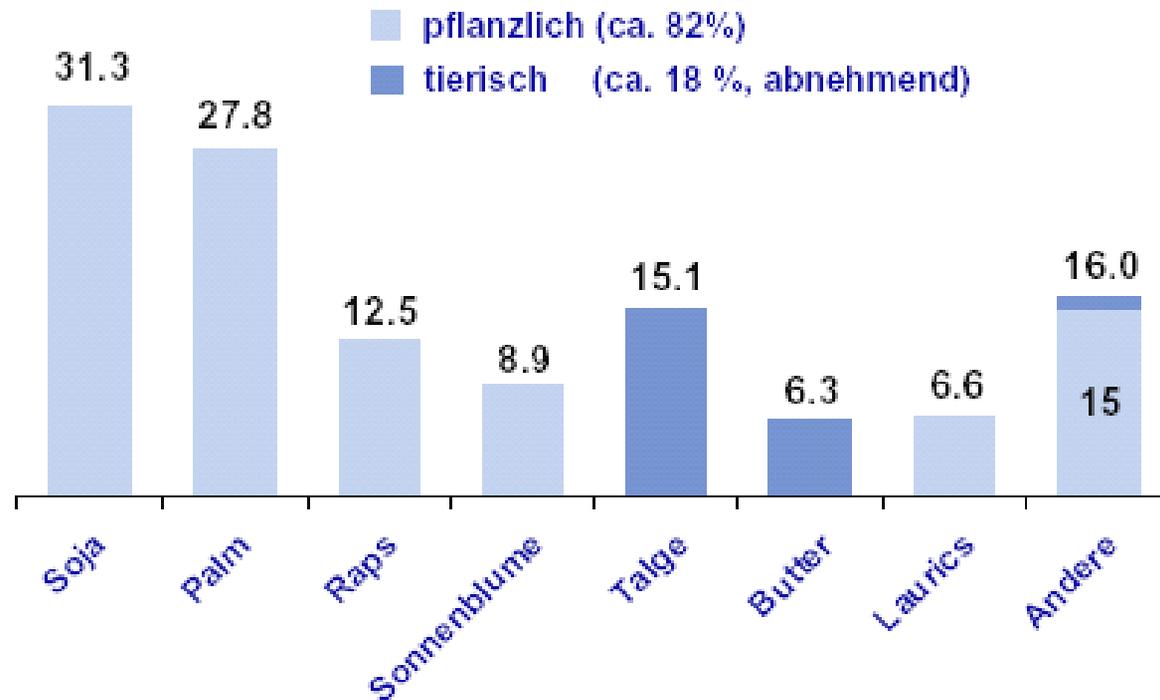
xylitol

Fett/Öl-basierte Stoffe

- **Natürliche Fette und Öle: Säuren und Glycerin**
- **Biodiesel: Effekt auf Glycerin**
- **1,3-Propandiol ex Glycerin**
- **Polymere aus Säuren und Polyolen**
- **Polyole**
- **Disäuren, Dimersäuren, Hydroxysäuren**

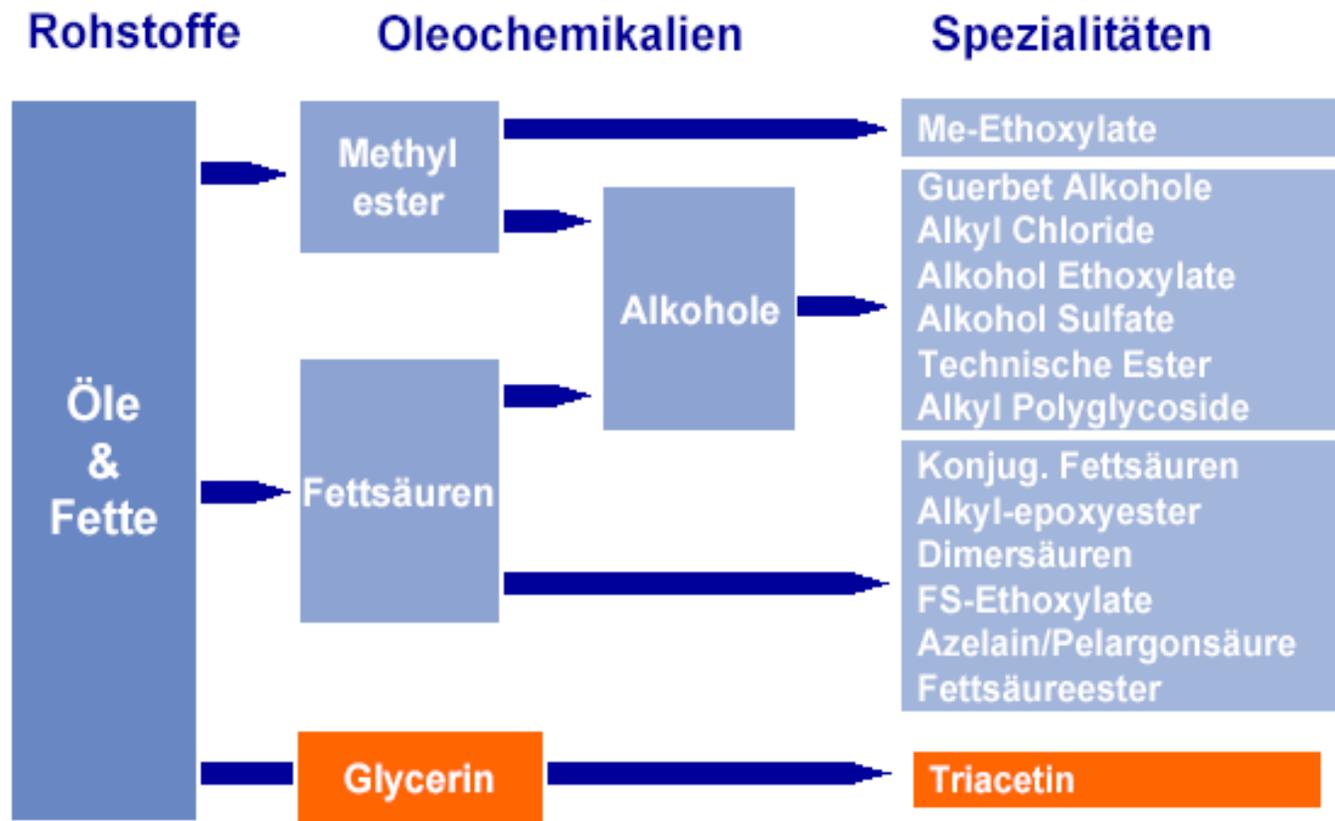
Öle und Fette

Weltproduktion Öle/Fette in 2003 (Mio t)



Weltverbrauch von Mineralöl in 2003: ca. 4.000 Mio t

Oleochemie - Übersicht



Vergleich wichtiger Oleochemikalien (Tenside)

(Cognis, 6th World Surfactant Congress)

- Seife: ca. 9 Mio to weltweit
- Alkohol-Ethoxylate: 1,1 Mio to
- Alkoholsulfate: 0,6 Mio to
- Ethersulfate: 0,8 Mio to

→ Mit 2,4 Mio to in Europa wird Biodiesel neben Seife zum weltweit größten Einzelprodukt

Bsp. Glycerin

Folgen des Biodiesels für den Glycerinmarkt

- **Biodiesel führt zu Überangebot an Glycerin**
 - **Biodiesel-Rohglycerin neues Produkt**
 - **Rohglycerin ca 1/3 des Werts von Reinglycerin**
- **Dadurch Störung des etablierten Markts**
 - **Preisverfall unter petrostämmige Produkte wie Glycol oder Propylenglykol**
 - **Glycerin Teil eines Koppelgeschäfts bei Rohstoffen**
- **Chancen für neue Produkte auf Basis Glycerin**

Glycerin - Neue Anwendungsfelder durch Derivate ?

- **Mono-/Diglyceride**
 - angestammte, vielfältige Einsatzfelder, kurzfristig wenig steigerungsfähig
- **Glycerin-Acetate**
 - Triacetin, Einsatz als Lösemittel und in der Zigarettenindustrie

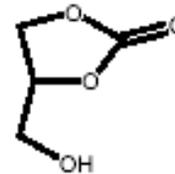
Glycerinchemie - Neue Derivate

- **Neue Derivate**
 - andere chem. Eigenschaften
 - andere physikalische Eigenschaften
 - neue Anwendungen
 - niedrigere Viskosität
 - Entwicklungen benötigen Zeit (langsam im Vergleich zu den Marktveränderungen)
 - Entwicklung von Zulassungsfragen gehemmt
 - hohes Potenzial langfristig

Glycerinchemie - Neue Derivate

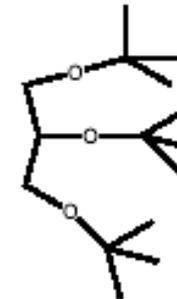
- **Glycerincarbonat**

– Lösemittel



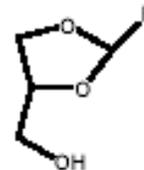
- **GTBE**

– Kraftstoff-Additiv



- **Acetale**

– Lösemittel



- **1,3-Propandiol**

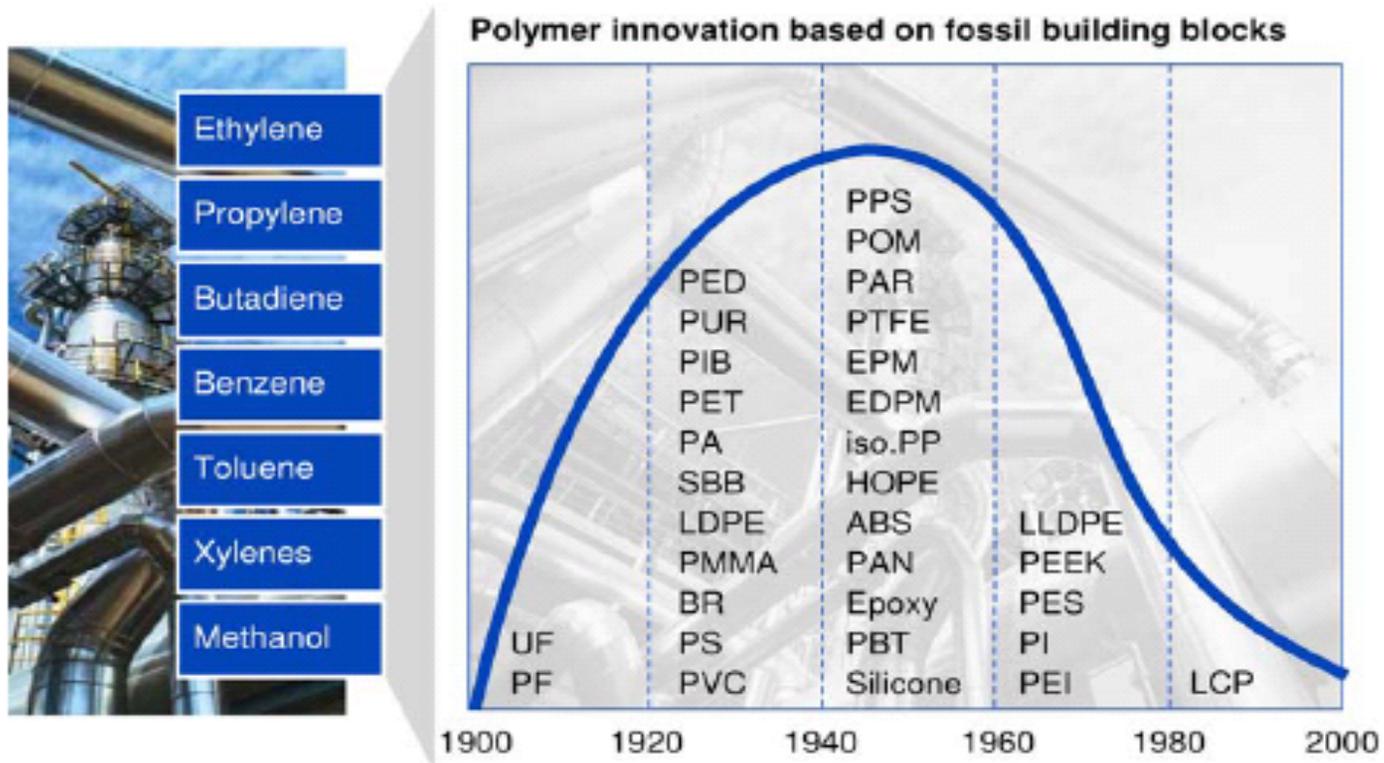
– Polymerbaustein



Glycerin - Fazit:

- **Glycerin-Preis fällt**
- **Breiterer Einsatz wird möglich**
- **Glycole: Rohstoffpreise steigen**
- **Substitution von Glycolen wird interessant, kann zu einer Marktentlastung führen**
- **Entwicklung von Derivaten führen nur mittel - bis langfristig zu einer höheren Glycerinverwertung**
- **Neues Marktgefüge muss gestaltet werden**

Entwicklung von Polymeren auf der Grundlage von Basis-Bausteinen



Quelle: McKinsey 2003

nach: DECHEMA Positionspapier Weiße Biotechnologie 2005

Technische Polymere

Beispiele

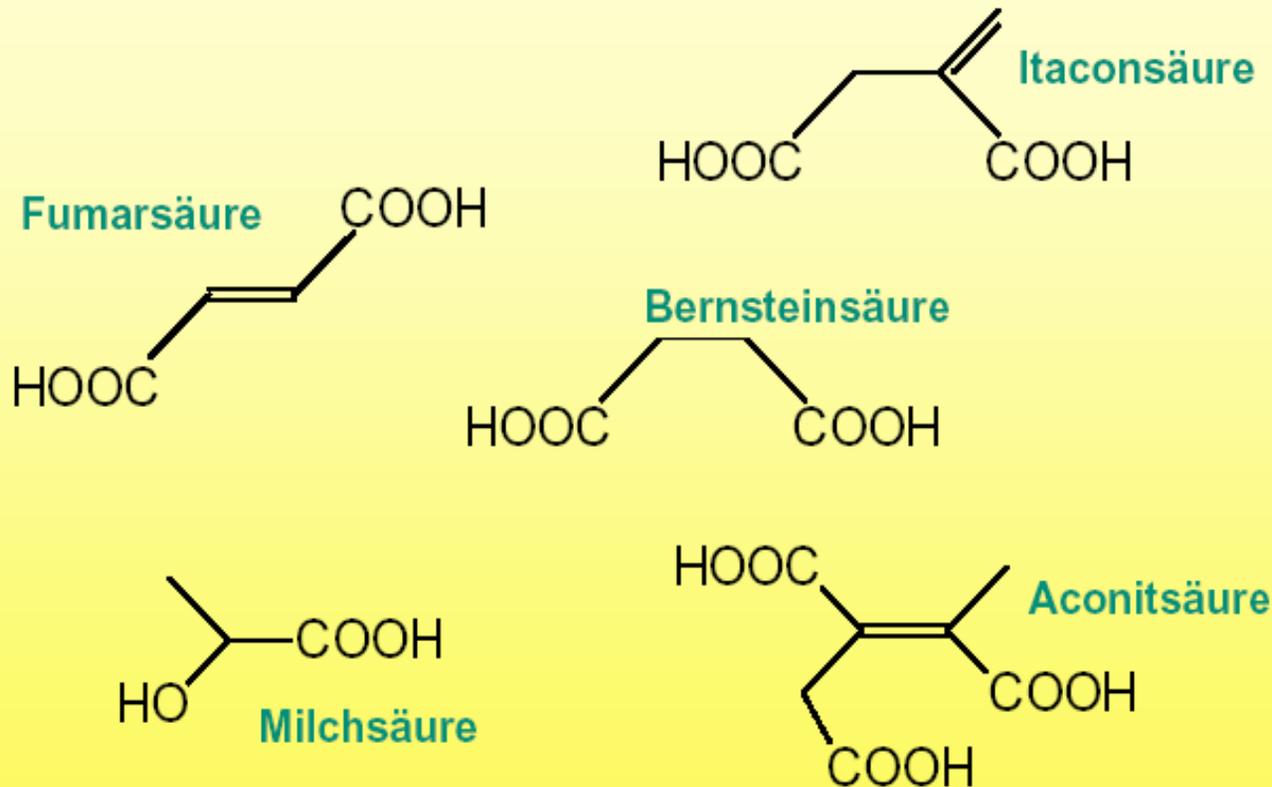


Polymer-Gruppe	Name	Monomer	Anwendung
Polyamide	Nylon [®] , Perlon [®] Kevlar [®]	Diamine, Dicarbonsäuren	Textilien, Teppichböden Folien, Hochleistungsfasern Automobilbau
Polycarbonate	Makrolon [®]	Dirole	CDs, Flaschen, synthetisches Glas
Polyester	Trevira [®] , Corterra [®]	Dirole, Dicarbonsäuren	Flaschen, Textilien, Teppichböden Hochleistungsfasern
Polyurethane		Dirole, Polyole	Schäume, Harze, Kleber, Lacke

Quelle: FAL, Braunschweig

Polymer-Ausgangsstoffe

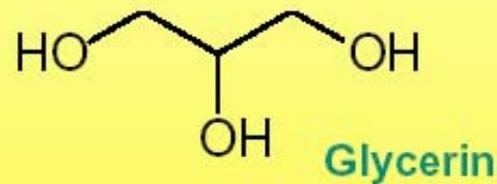
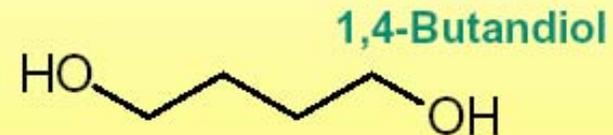
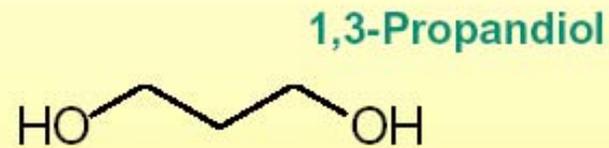
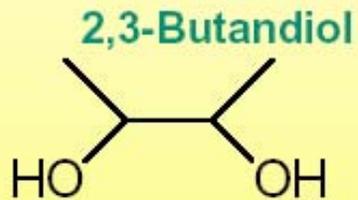
Säuren



Quelle: FAL, Braunschweig

Polymer-Ausgangsstoffe

Polyole



Beispiel: Dicarbonsäuren

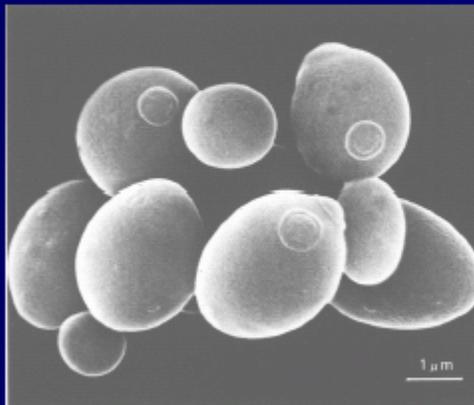
- **Chemie:**
 - Mit Ozon aus ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure)
- **Biotechnologie:**
 - Mit *Candida* aus Alkanen (Petrochemisch)
 - Mit *Candida* aus Fettsäuren (nachwachsend)

Verwendung Dicarbonsäuren

- **Langkettige Dicarbonsäuren werden benötigt für die Synthese von:**
 - **Parfümen**
 - **heißklebenden Klebstoffen**
 - **Kunststoffen**
 - **Schmiermitteln**

Candida tropicalis zur oxidativen Gewinnung von Dicarbonsäuren

- **Candida tropicalis**, a kind of dimorphic yeast, is used in industrial production of DCA



Yeast-form cells

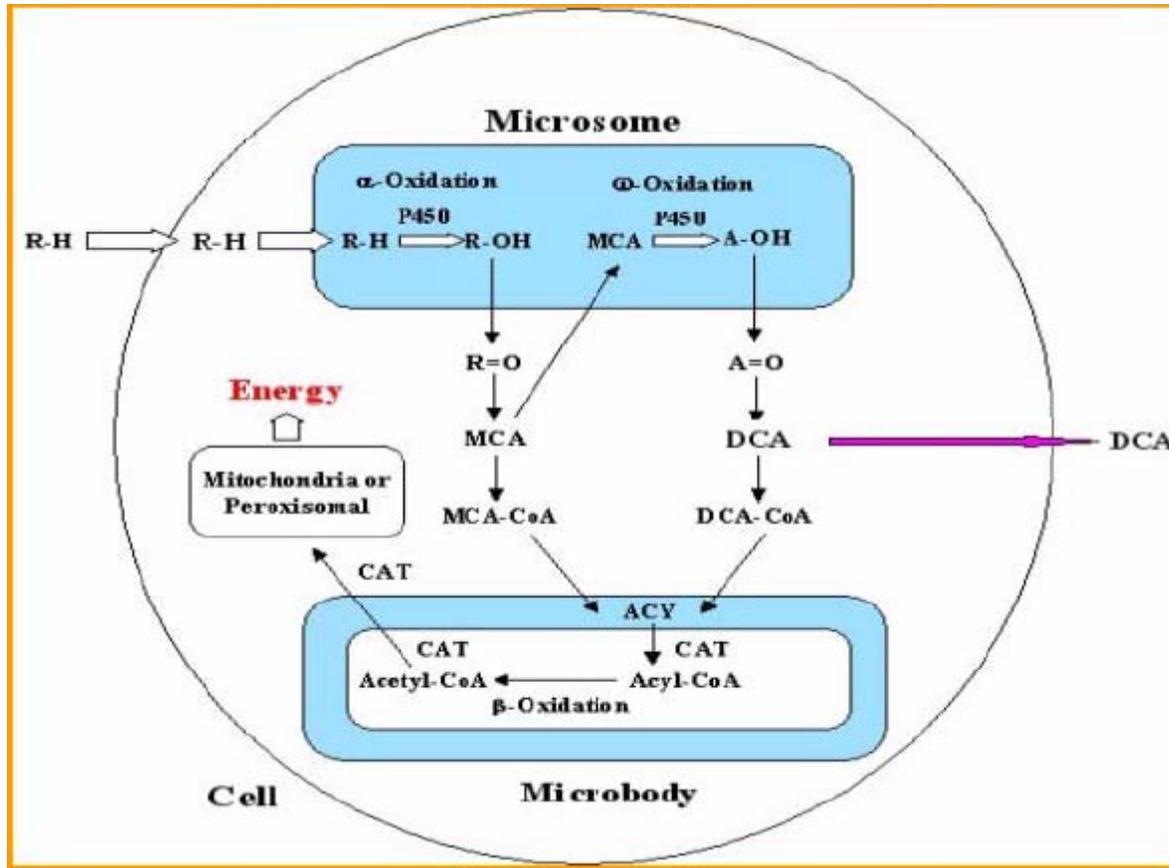


Mycelial form cells

Dimorphic cells of *C. tropicalis*

Mikrobielle Dicarbonsäureproduktion

Stoffwechselweg der Alkan- oder Fettsäureoxidation



Status DCA Produktion

- **Mikrobielle DCA-Produktion potentiell wirtschaftlich durch:**
 - **Pathway Engineering und Metabolic Engineering von *Candida tropicalis***
 - **Process Engineering (Fermentation und Down Stream Processing)**
- **Jedoch: Lange Entwicklungsdauer**
- **Entscheidend sind**
 - **Investitionen**
 - **Rohstoffkosten**

Beispiel: 1,3-Propanediol

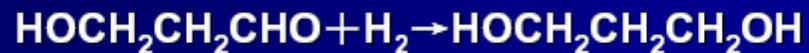
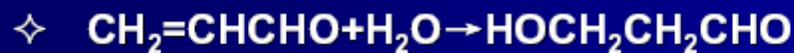
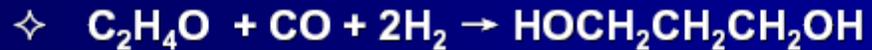
- **Bifunktionelles organisches Molekül**
- **Monomer für die Polykondensation zur Herstellung von Polyestern, Polyethern und Polyurethanen**

1,3-Propandiol

Wettbewerb von Rohstoffen und Verfahren:

- aus Erdöl
 - Ethylenoxid
 - Acrolein
- aus nachwachsenden Rohstoffen
 - Glycerin
 - Glucose

Chemical methods



Microbial methods

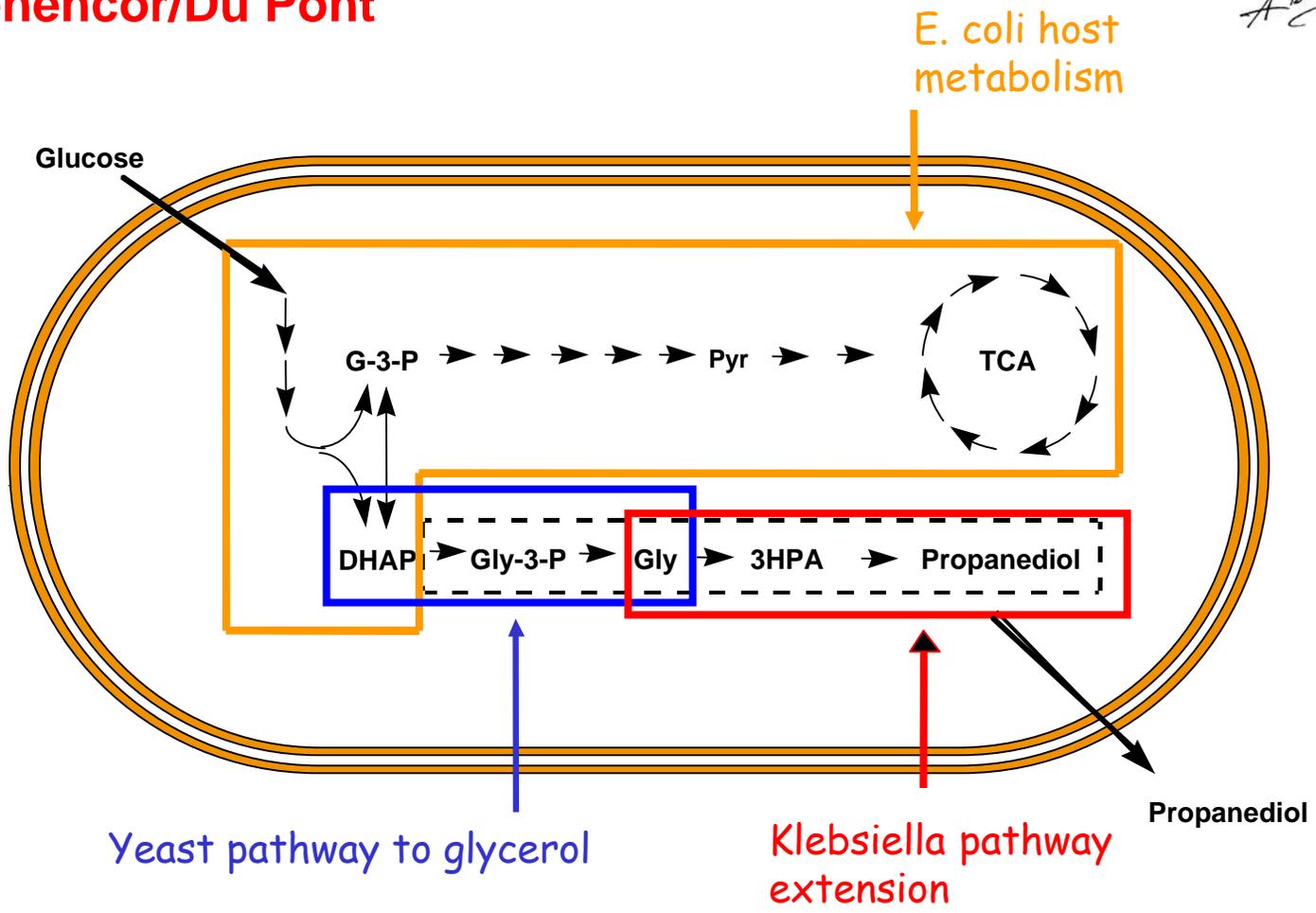
✦ *Klebsiella pneumoniae*

✦ *Clostridium pasteurianum*

✦ *Citrobacter*

1,3-Propanediol Produktion aus Glucose

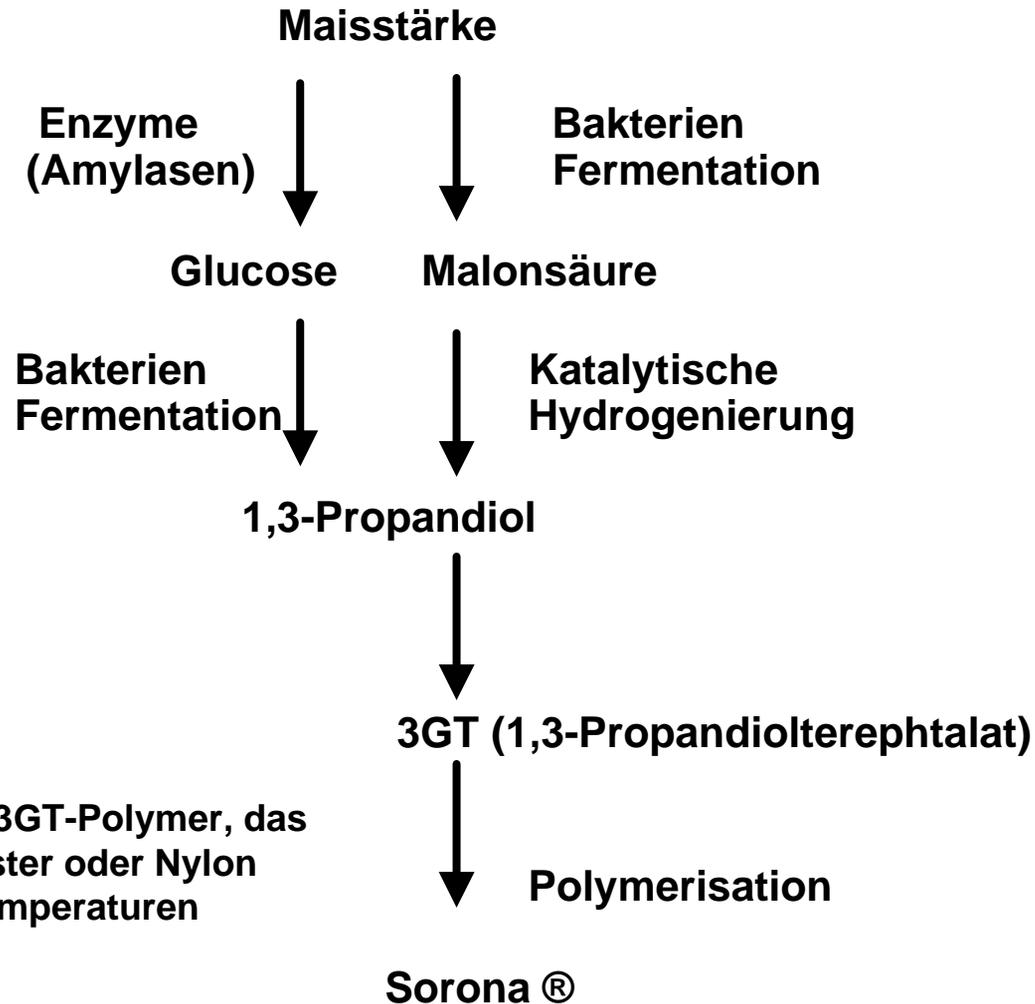
Genencor/Du Pont



Beispiel für Metabolic Engineering

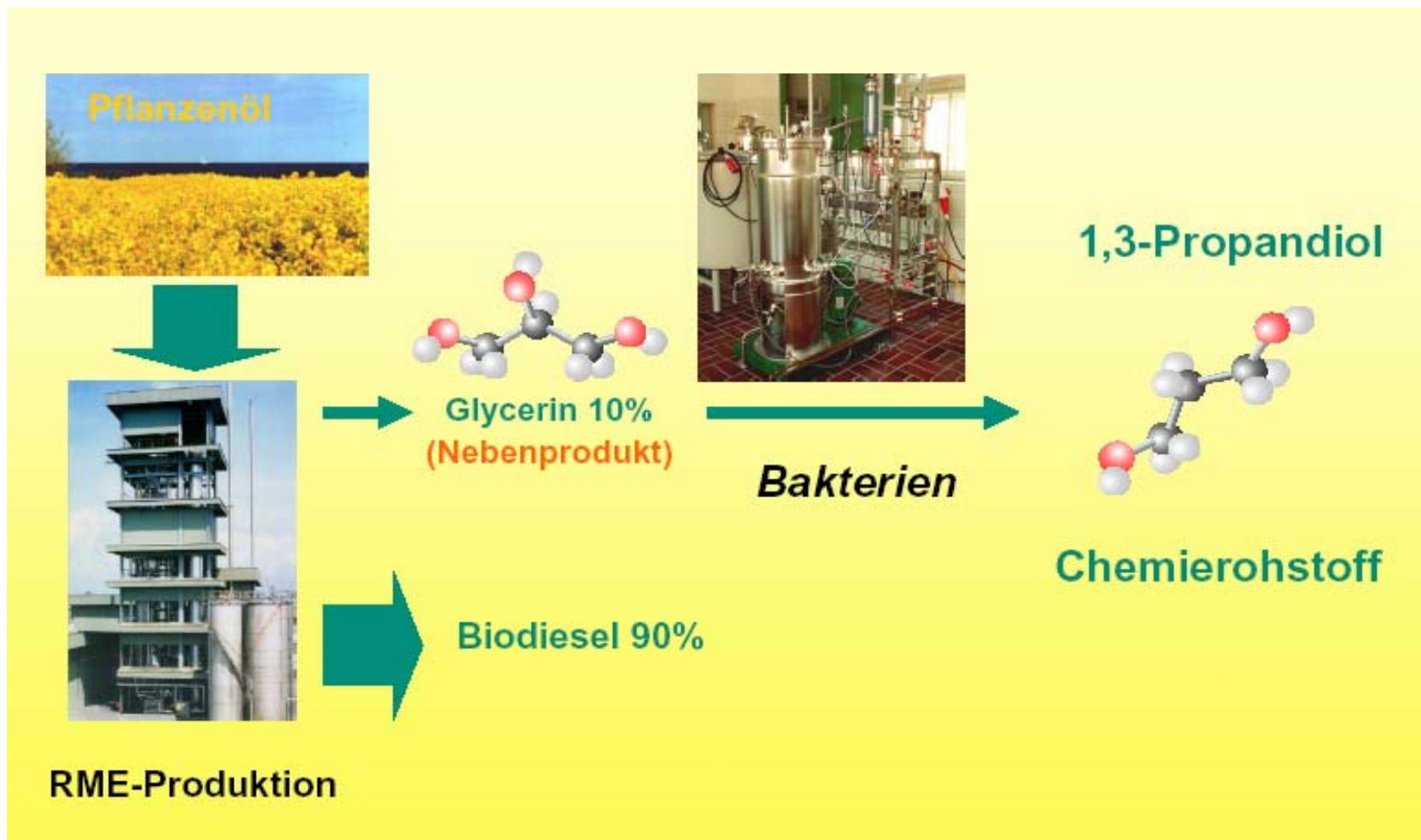
Quelle: Genencor/DuPont

Sorona Prozess von Du Pont



Sorona® besteht aus dem 3GT-Polymer, das weichere Fasern als Polyester oder Nylon erzeugt und bei tieferen Temperaturen gefärbt werden kann.

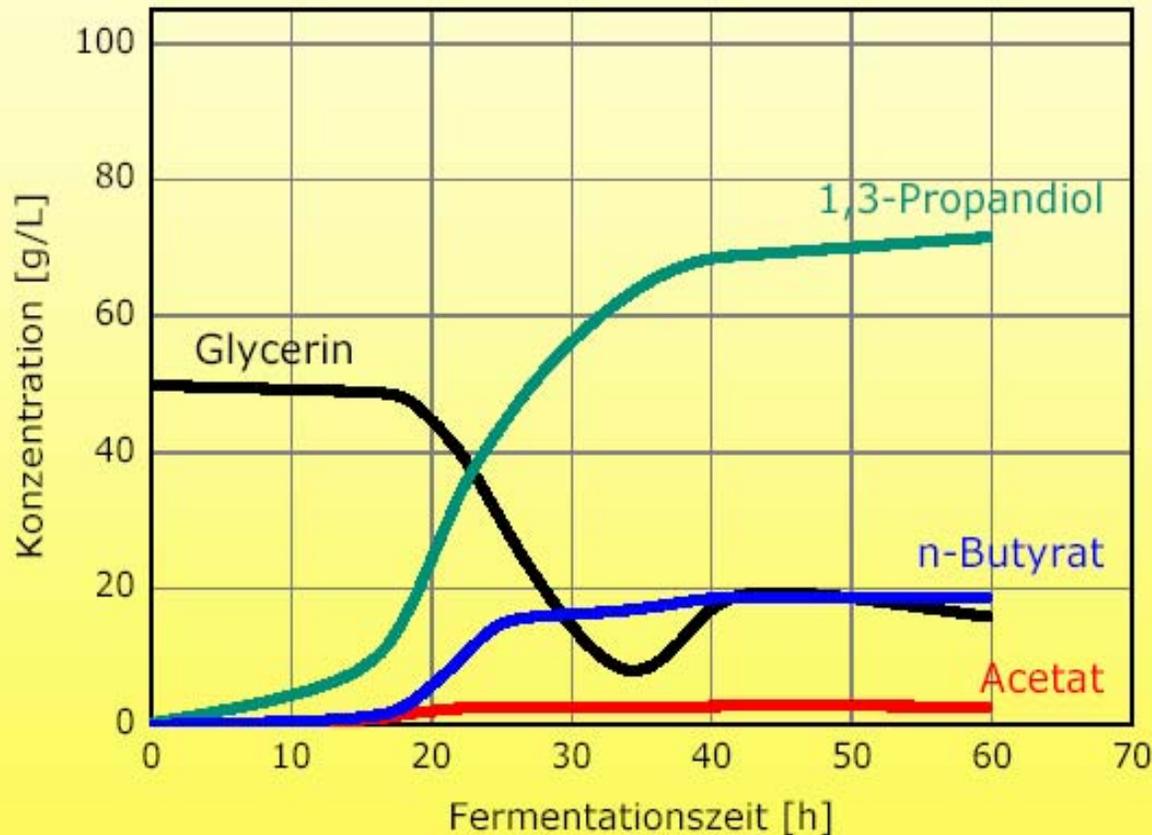
1,3-Propanediol aus Glycerin



Quelle: FAL, Braunschweig

1,3-Propandiol-Fermentation

Stamm NRRL 1024



Bedingungen

- Fed-batch (pH-gesteuert)
- Pharmaglycerin
- Mineralsalzmedium + HE
- pH 7,0
- 35°C

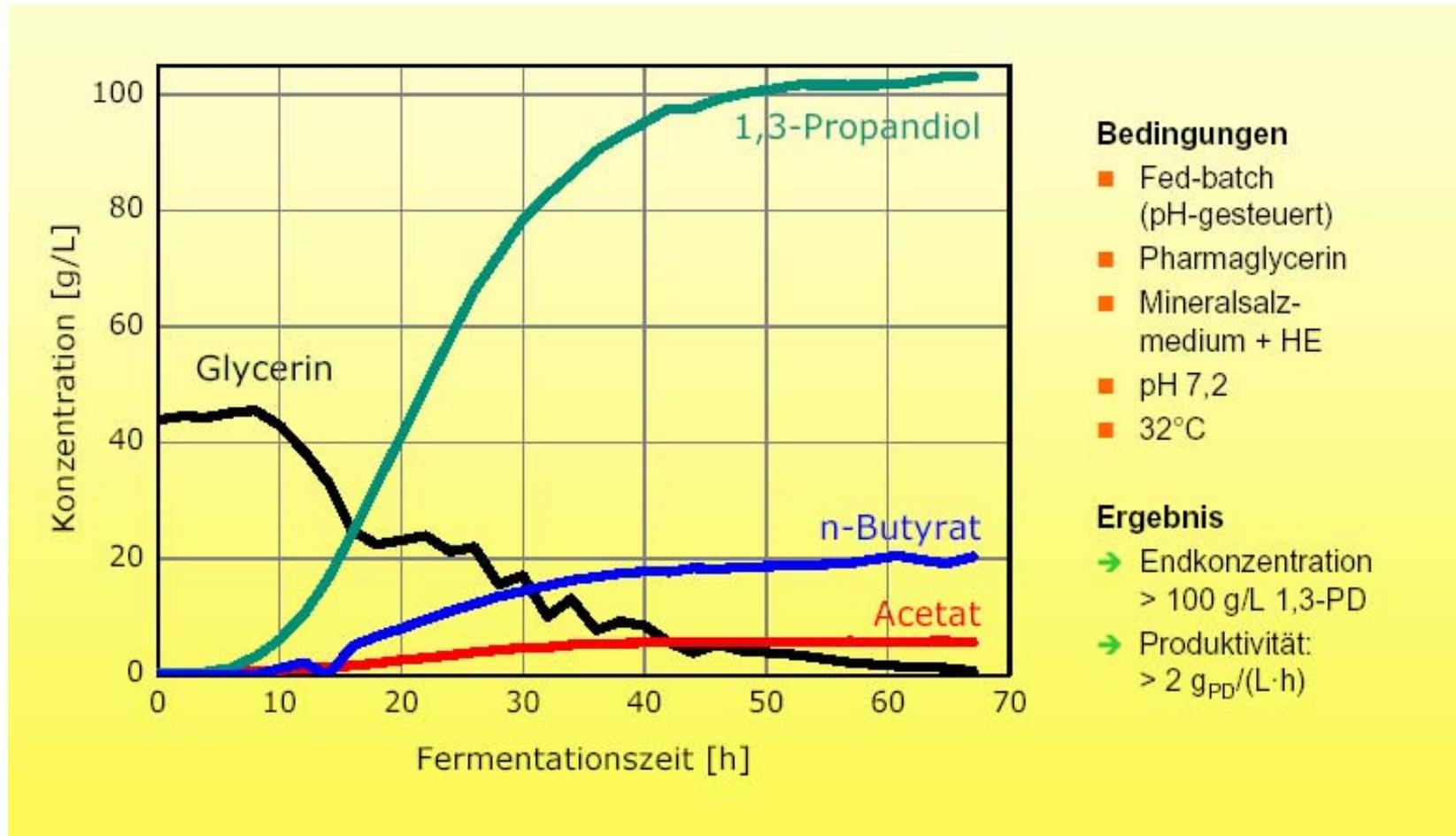
Ergebnis

- ➔ Endkonzentration > 72 g/L 1,3-PD
- ➔ Produktivität: > 1,7 g_{PD}/(L·h)

Quelle: FAL, Braunschweig

1,3-Propandiol-Fermentation

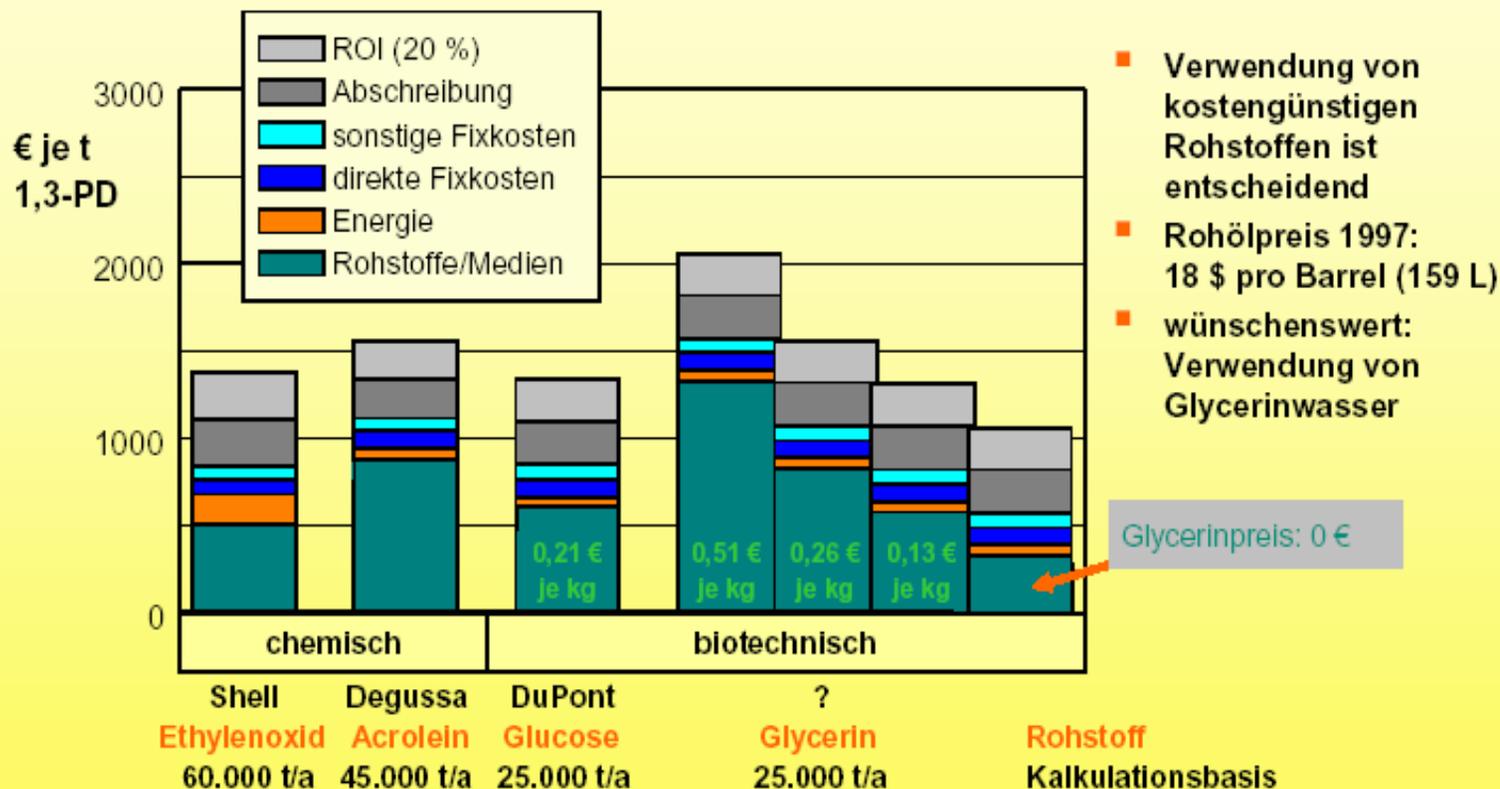
Stamm IK 123



Quelle: FAL, Braunschweig

1,3-Propandiol-Synthese: Kostenvergleich

Chemie vs. Biotechnologie

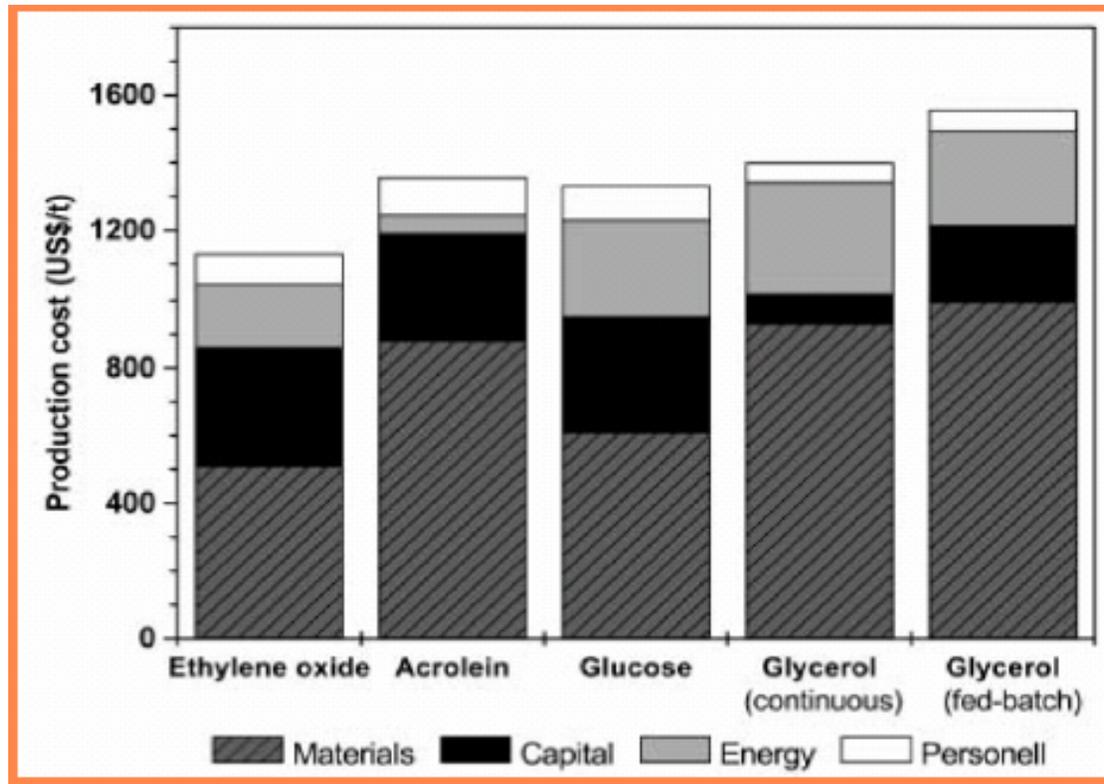


nach: ChemSystems, BIOTICA Studie 3/99, Zahlenbasis 1997 USA

Quelle: FAL, Braunschweig

1,3-Propandiol-Synthese: Kostenvergleich

Chemie vs. Biotechnologie

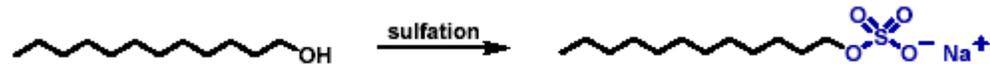


Quelle: Z.-A.Cao, Tsinghua University Peking

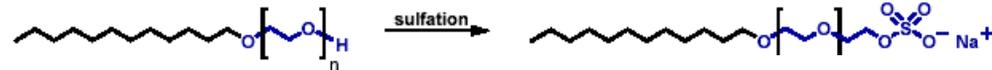
Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen

- Chemische Synthese aus Fetten und Ölen:

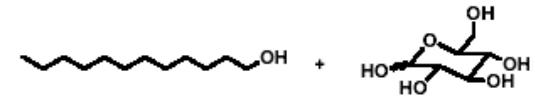
- Fettalkoholsulfate (FAS)



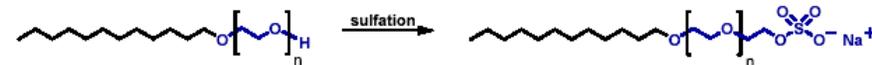
- Fettalkoholethersulfate (FAES)



- Alkylpolyglucoside (APG)



- Fettalkoholethoxylate (FAEO)



- Biosynthese von Biotensiden durch Fermentation (Rhamnolipide)

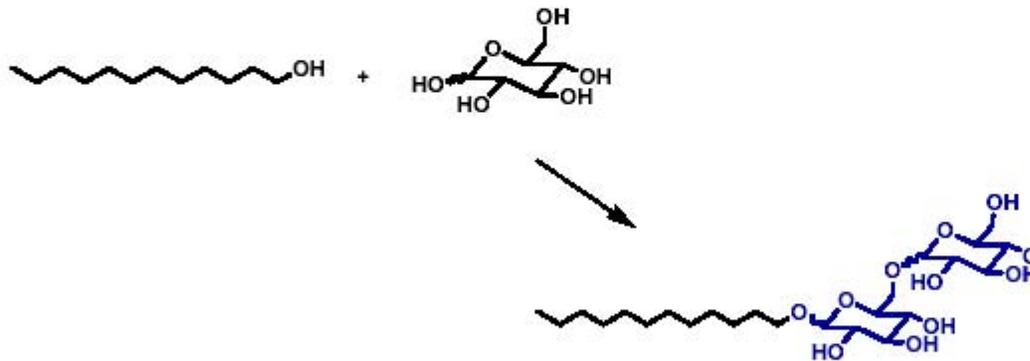
- Tenside aus der Landwirtschaft (Saponine)

Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen

Bsp. APG

Surfactants

Alkyl Polyglucosides (APG)



- nonionic surfactant
 - very good biodegradability
- detergent for home care applications, cosmetics



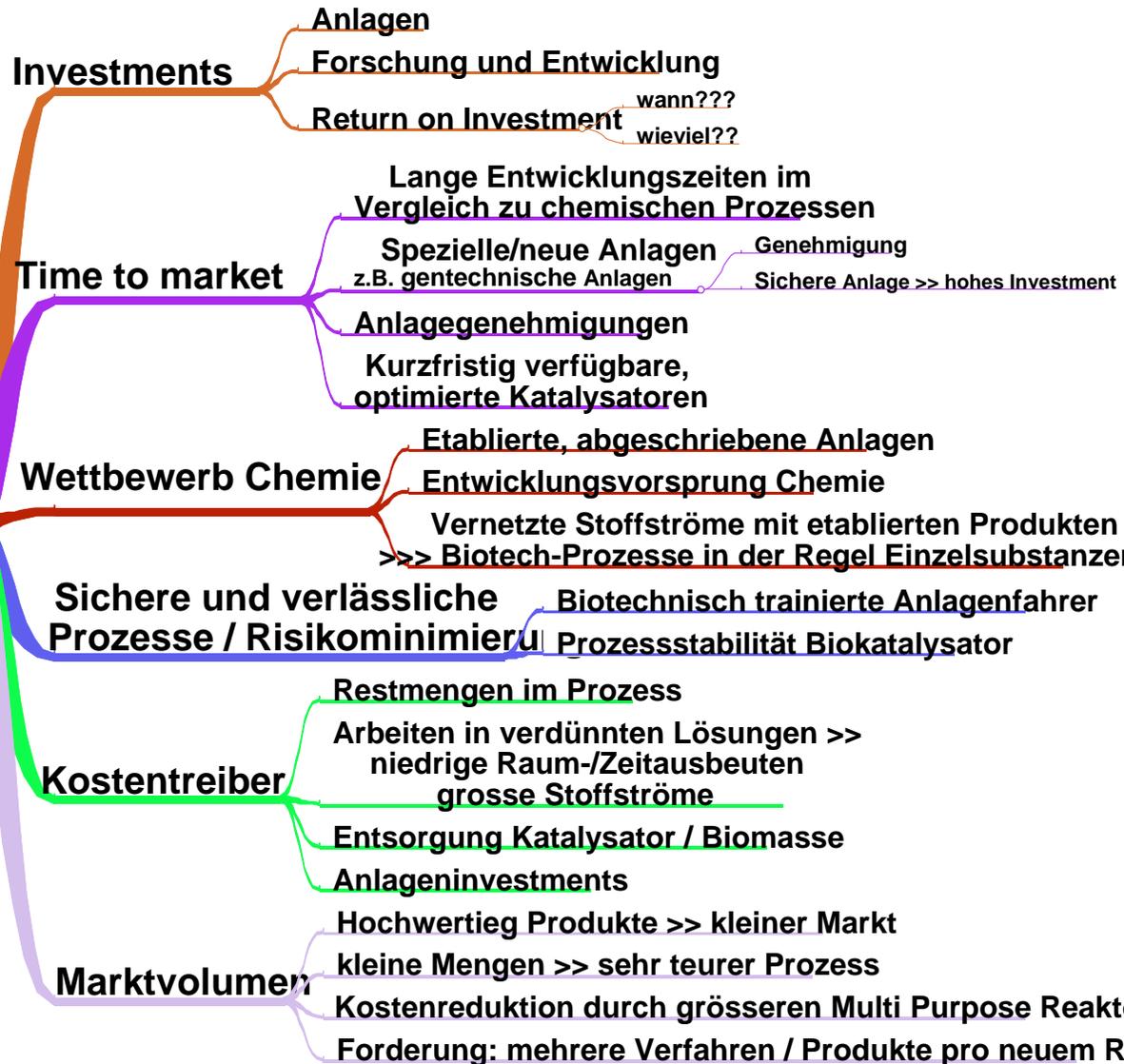
Tensidsynthese

- **Etabliertes Feld der klassischer (Fett)-Chemie**
 - **Neue Ideen bei Spezialitäten**
- **Fermentative Synthesen aus Glucose (Biotenside)**
- **Landwirtschaftliche Produktion (Saponine)**
 - **Sind nicht wirtschaftlich konkurrenzfähig**

Ökonomische Engpässe biotechnischer Synthesen



 **Ökonomische Bottlenecks
der industriellen Biokatalyse**



Ansätze für Lösung von intrinsischen Problemen biotechnischer Prozesse

Fermentation, Biokonversion



Problem

↘ Gewünschte Zelle /Enzym nicht bekannt

↘ Geringe Raum-Zeit-Ausbeuten

↘ Kostengünstige Substrate (z.B. Reststoffe) oft nicht geeignet

↘ Unerwünschte Nebenprodukte

↘ Geringe Produkt- und Substratkonzentration

↘ Stoffwechselwege nicht optimal

↘ Aufarbeitung

↘ Prozessregelung

Lösungsansatz

↗ Screening (evtl. Mutation)

↗ Gentechnik

↗ Hochzelldichte-Fermentation, Zellrückführung

↗ Immobilisierung

↗ Screening

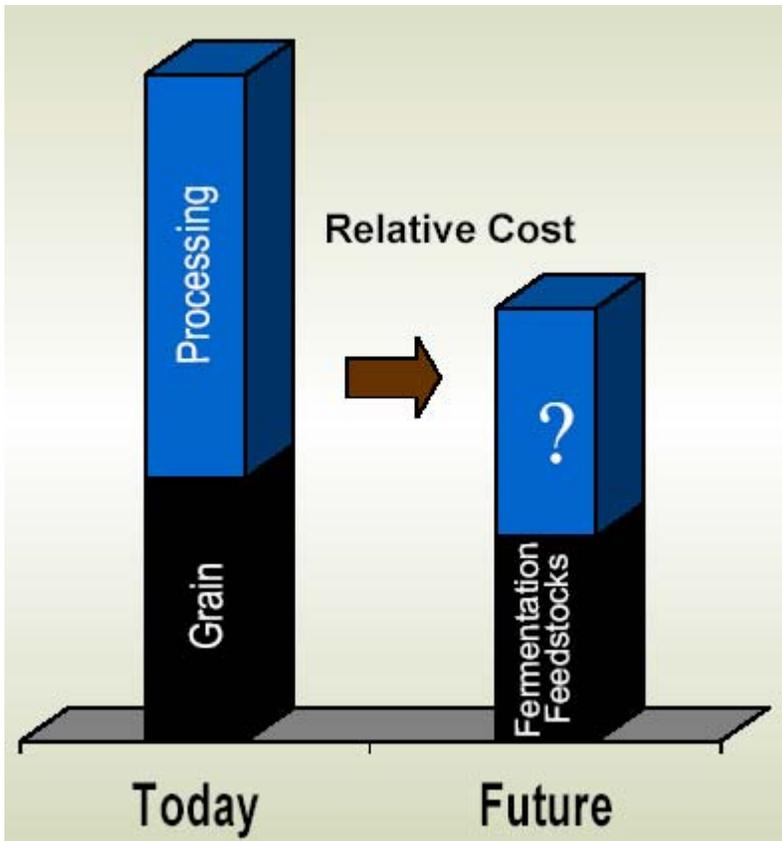
↗ Gentechnik

↗ Mutation

↗ In Situ-Verfahren

↗ On-Line-Analytik

Einflußgröße Prozessierungskosten



Prozessierungskosten sind die überwiegenden Kosten von Biomaterialien

Rohmaterialkosten werden eher stabil eingeschätzt

Entscheidende Fragen:

Wie stark können die Prozessierungskosten reduziert werden?

Was kann getan werden, um Entwicklungen zu beschleunigen?

Quelle: Cargill

Zusammenfassung

- **Nachwachsende Rohstoffe dürfen nicht nur auf den direkten Ersatz der petrochemisch hergestellten Produkte konzentriert werden.**
- **In Analogie zur Petrochemie werden neue Plattform-Chemikalien entwickelt.**
 - **Individuelle Lösungen**
 - **Entwicklung von biokatalytischen und chemischen Katalysatoren (Tool Box Prinzip)**
 - **Prozesstechnologie-Entwicklung hat hohe Bedeutung**
 - **Lange Entwicklungszeiten müssen berücksichtigt werden**
- **Investitionsentscheidungen gekoppelt an Langfristigkeit der Verfügbarkeit der Rohmaterialien und der Abnahme der Produkte**
- **Hohe Bedeutung staatlicher Fördermittel**

Vielen Dank !

- für Ihre Aufmerksamkeit