



Nachwachsende Rohstoffe

S. Warwel

- ehemals -

Institut für Lipidforschung,

Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung,

Münster

Rohstoffe im historischen Wandel

um 1800:

Holz

Energie:

Brennmaterial

Werkstoff:

Haus- und Schiffsbau, allgem. Werkstoff

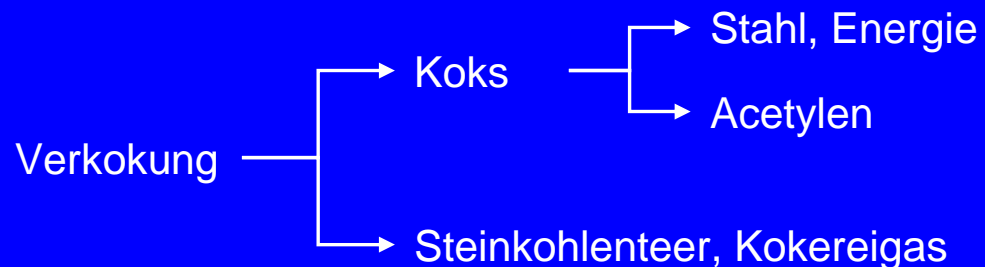
Chemie / Technik:

Holzkohle (→ Reduktion von Fe-Erzen)

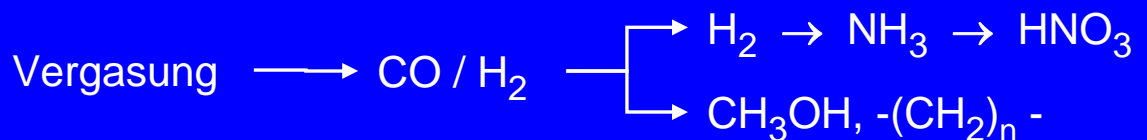
Pottasche (K_2CO_3 → Glas, Seife)

1850-1950:

Kohle



Vergasung



Hydrierung



ab 1950:

Erdöl

Energie:

leichtes Heizöl (private Haushalte)

schweres Heizöl (Industrie)

Kraftstoff:

Benzin, Diesel, Kerosin

Chemie (7 %):

Leichtbenzin ("Naphta")

Biomasse und fossile Rohstoffe

Biomasse

Jährlich nachwachsend durch Photosynthese: 170 Mrd t
(75 % Kohlenhydrate, 20 % Lignin, 5 % Fette, Proteine, etc.)

Jährliche Nutzung: 6 Mrd t (3,5 %)
(Holz, Getreide, Sonstiges: je 2 Mrd t)

Fossile Rohstoffe Jährlicher Verbrauch (insgesamt) 7,3 Mrd t

	<u>jährlicher Verbrauch</u>	<u>bekannte Vorräte</u>
Erdöl	3,2 Mrd t	135 Mrd t
Edrgas	1900 Mrd m ³	140.000 Mrd m ³
Kohle	3,4 Mrd t	850 Mrd t

(1 t Öl = 1,1 t Gas = 1,5 t Kohle = 2-2,5 t trockene Biomasse)

Quelle: M. Eggersdorfer (BASF), 1993

Motivation für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe

- Alternativen zu Erdöl, Ressourcen-Schonung
- Abbau von Agrarüberschüssen in der EU
- Verbesserung der Einkommen in der Landwirtschaft und Sicherung von Arbeitsplätzen, Anbaumöglichkeiten auf stillgelegten Flächen
- Umweltschutz: CO₂-Neutralität, umweltfreundliche Produkte (z.B. biologische Abbaubarkeit)
- Erweiterung der Rohstoffbasis der chemischen Industrie, Innovationspotential für neue Produkte und Prozesse
- Der Einsatz ist besonders attraktiv, wenn die Syntheseleistung der Natur genutzt wird

Naturprodukte für Non-Food-Anwendungen

Holz

Kork

Naturfasern

Kautschuk

Wachse

Harze

Farbstoffe

Duftstoffe

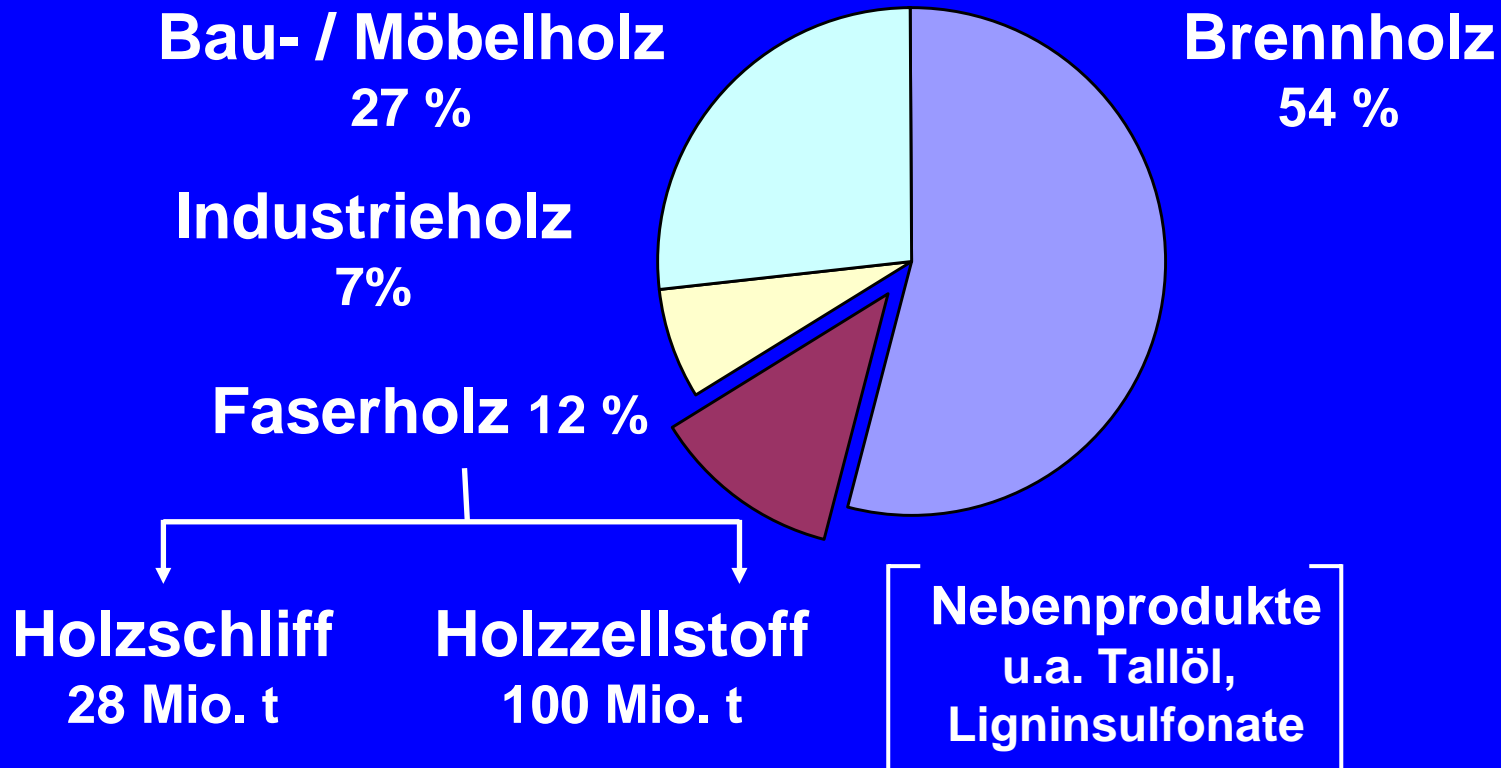
Heilmittel

sonst. Pflanzensekrete und -extrakte

Holz

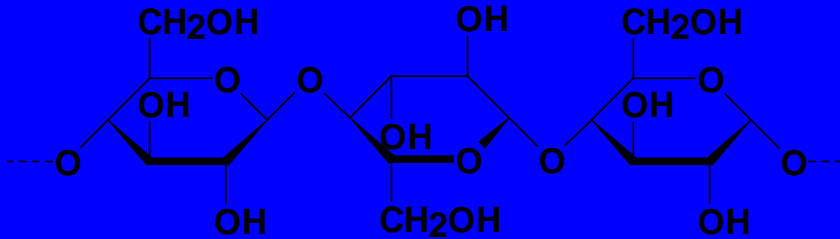
Weltproduktion 1983 (12 Mrd t)

Holzeinschlag (2 Mrd t / a)



Holz

40 – 50 % Cellulose

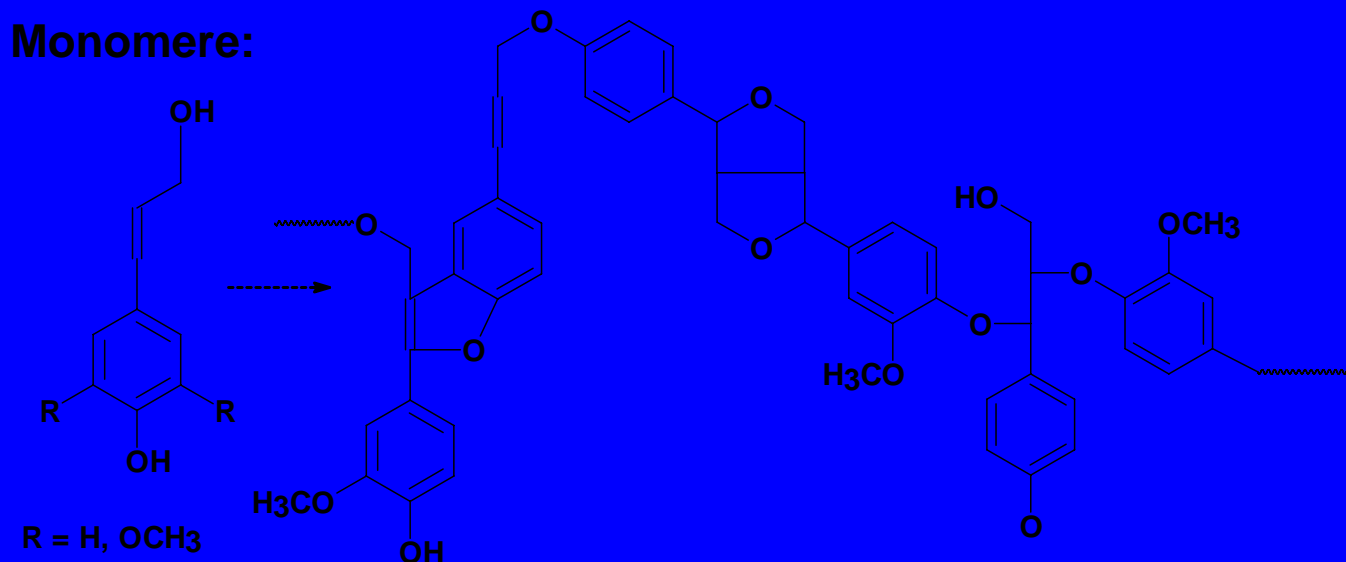


20 - 30 % Hemicellulose

Polysaccharide uneinheitlicher Zusammensetzung (Hexosen, Pentosen u.a.)

20 – 30 % Lignin

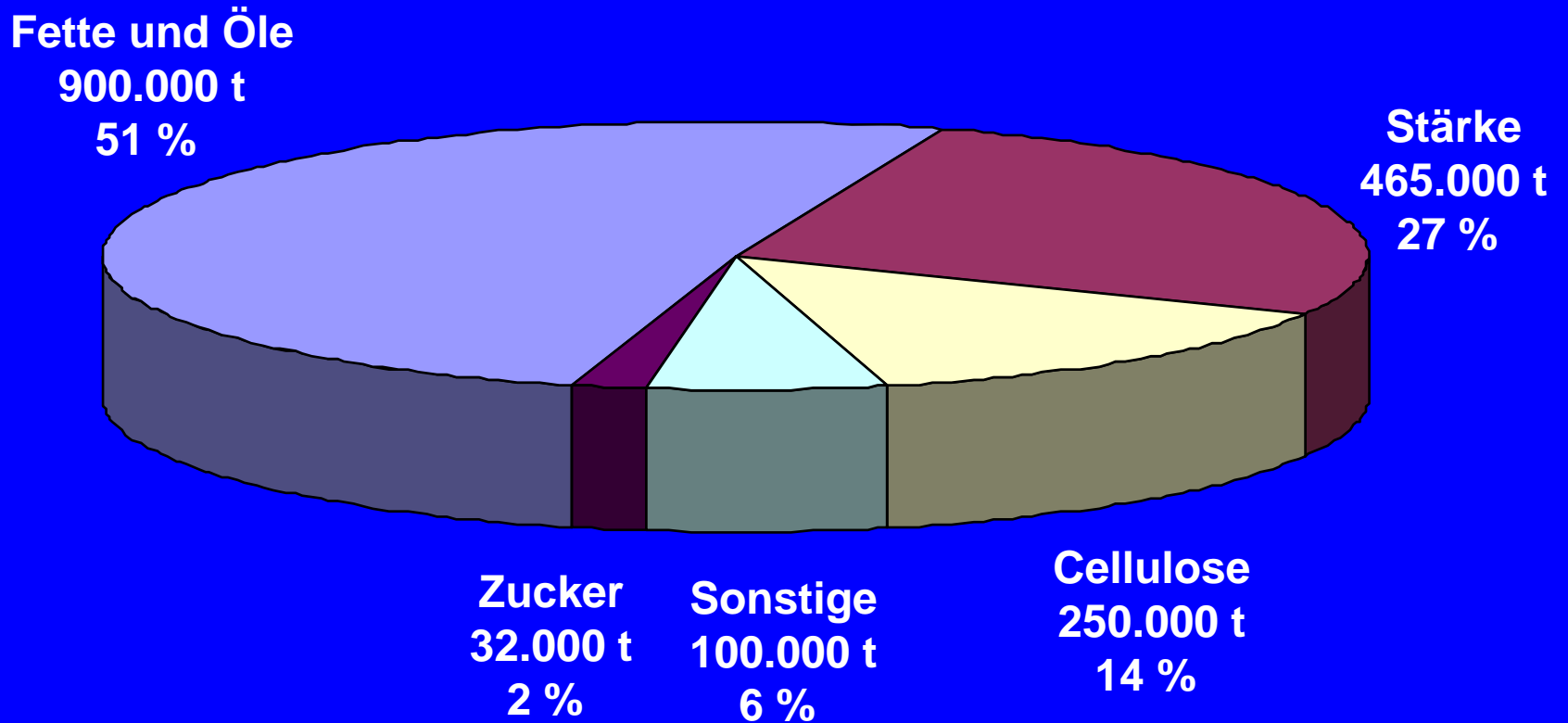
dreidimensional vernetztes Polymer aus Cumar-, Coniferyl- und Sinapinalkohol



Nachwachsende Rohstoffe

- Kohlenhydrate
- Fette und Öle
- Proteine
- Polymere (Lignin)

Nachwachsende Rohstoffe in der deutschen Chemischen Industrie 1991



Kohlenhydrate

Monosaccharide

Glucose

Fructose

Galactose

Mannose

u. andere

Disaccharide

Saccharose

Lactose

Maltose

Oligosaccharide

Inulin

Cyclodextrin

Polysaccharide

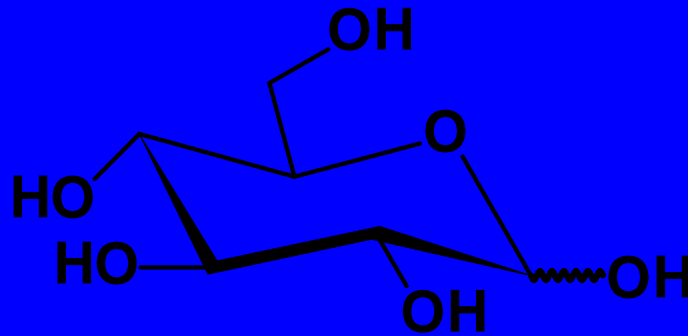
Stärke

Chitin

Cellulose

Monosaccharide

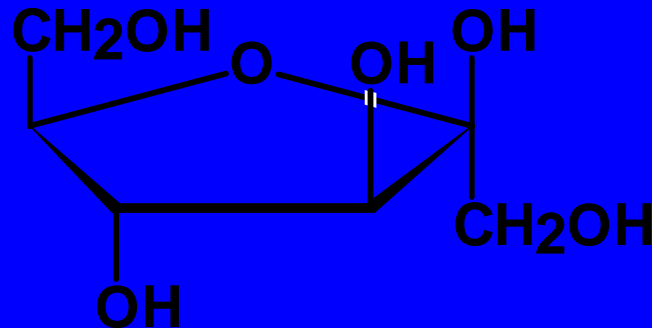
D-Glucose



Herkunft

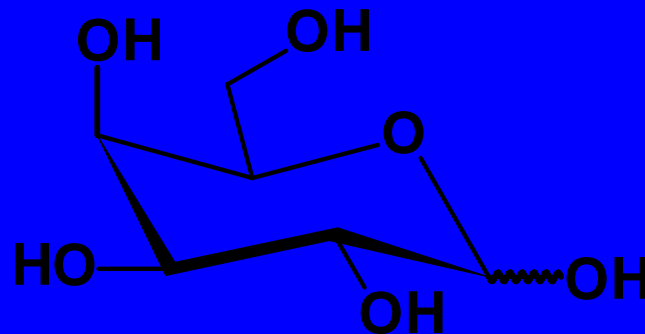
Stärke, Zucker

Fructose



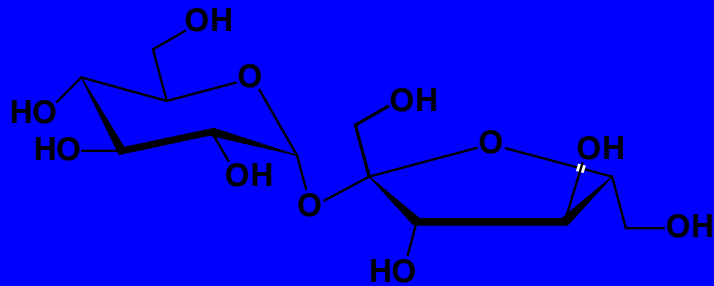
**Inulin, Zucker,
Glucose**

Galactose



Milch (Lactose)

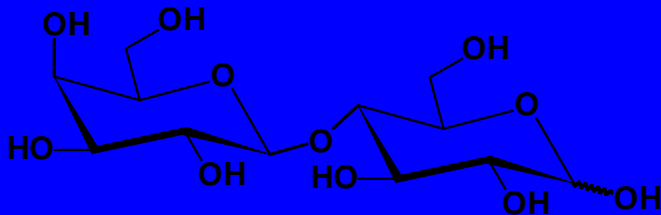
Disaccharide



Saccharose (Glucose-Fructose)

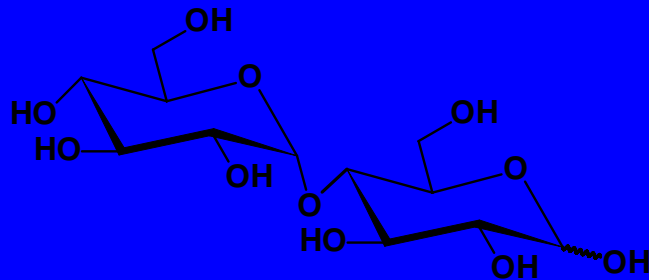
Herkunft

Rohr- u. Rübenzucker



Lactose (Glucose-Galactose)

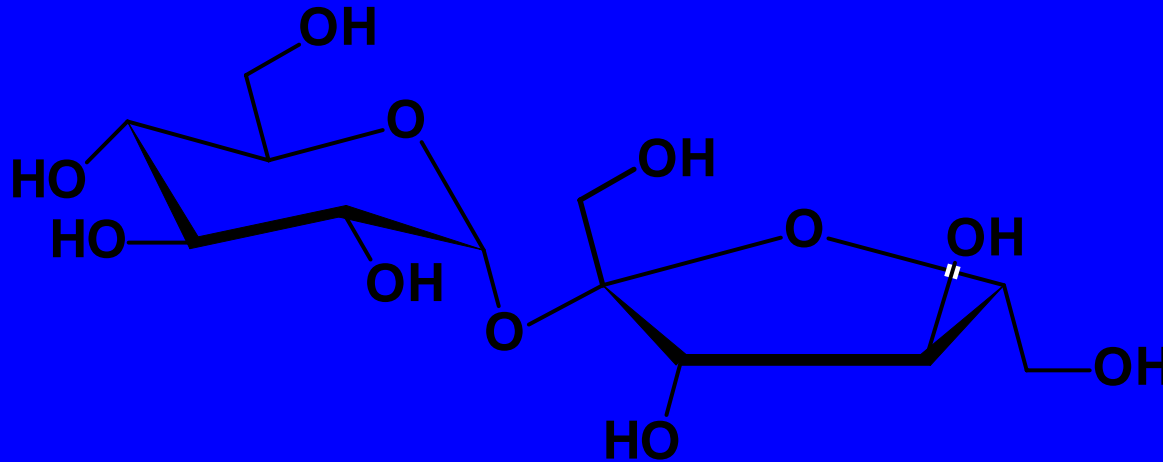
Milch / Molke



Maltose (Glucose-Glucose)

Malz, Stärke

Zucker



Saccharose

70 % aus Zuckerrohr, 30 % aus Zuckerrüben

Produktion (1993)

Welt: 114 Mio t

EU: 16,1 Mio t

BRD: 4,3 Mio t

Techn. Verwendung

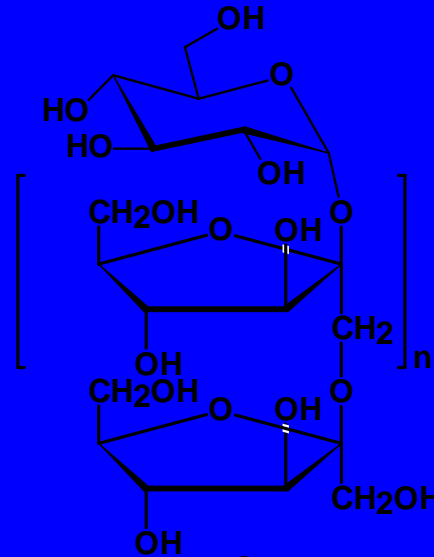
Ethanol (Brasilien)

C-Quelle für Biotechnologie

Polyurethane

Oligosaccharide

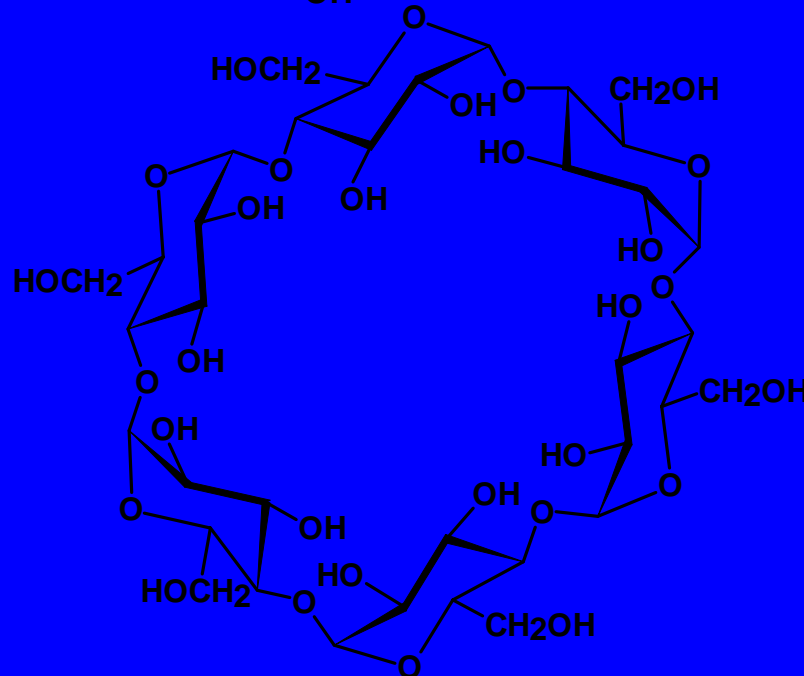
Inulin
(30 Fructose)



Herkunft

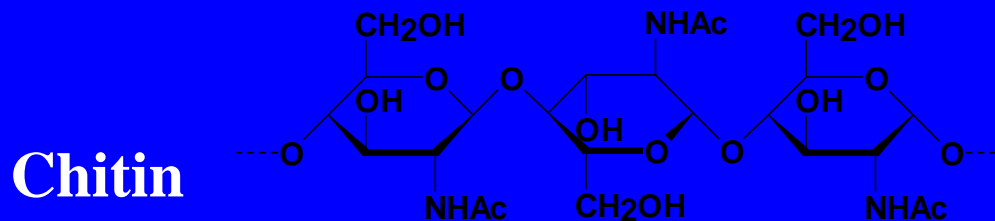
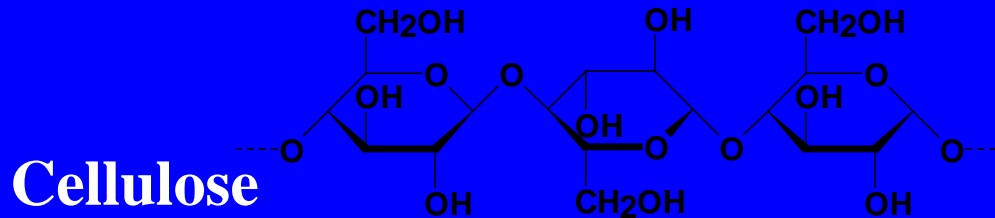
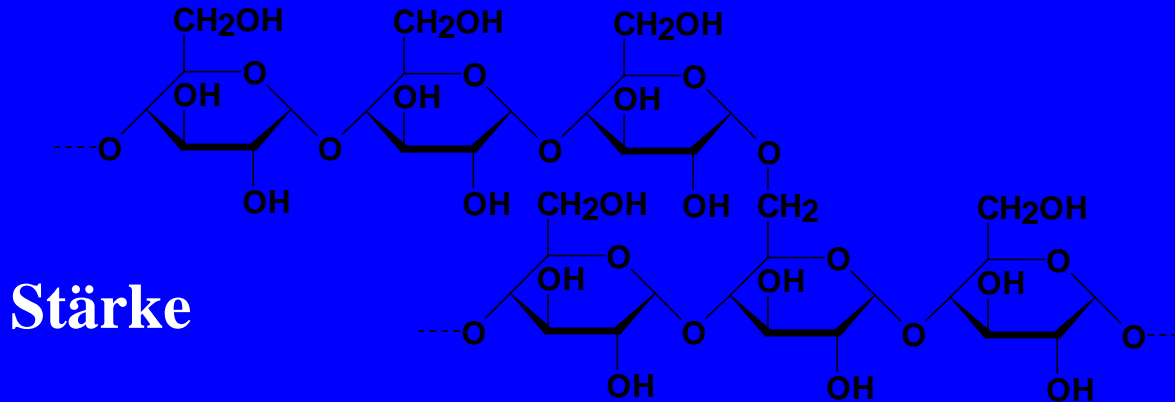
Artischocke,
Topinambur

Cyclodextrin
(Glucose;
6,7,8-Ring)



Stärke

Polysaccharide



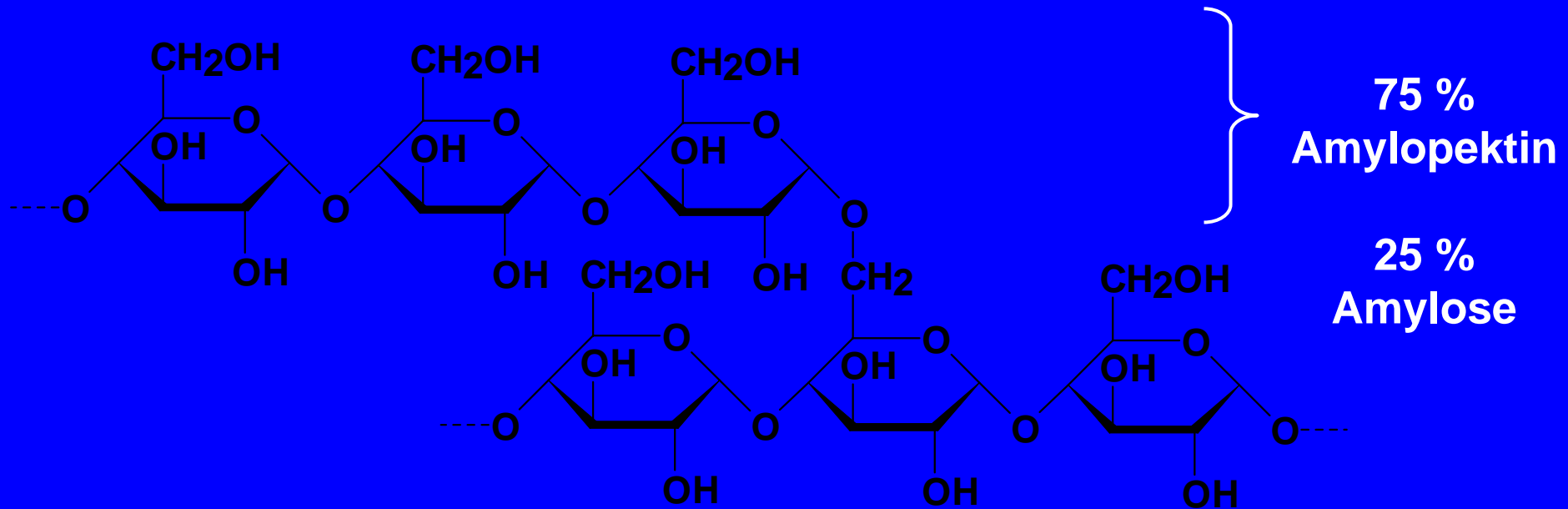
Herkunft

**Mais, Kartoffeln,
Weizen, Topioka,
Reis**

**Holz (90%),
Baumwolle**

**Krabben, Krill
(Insekten, Pilze)**

Stärke 1995



Produktion	Welt	EU	BRD
Mais	74%	52%	36%
Kartoffeln	7%	24%	36%
Weizen	8%	24%	28%
Menge [Mio. t]	37,0	6.6	1.4

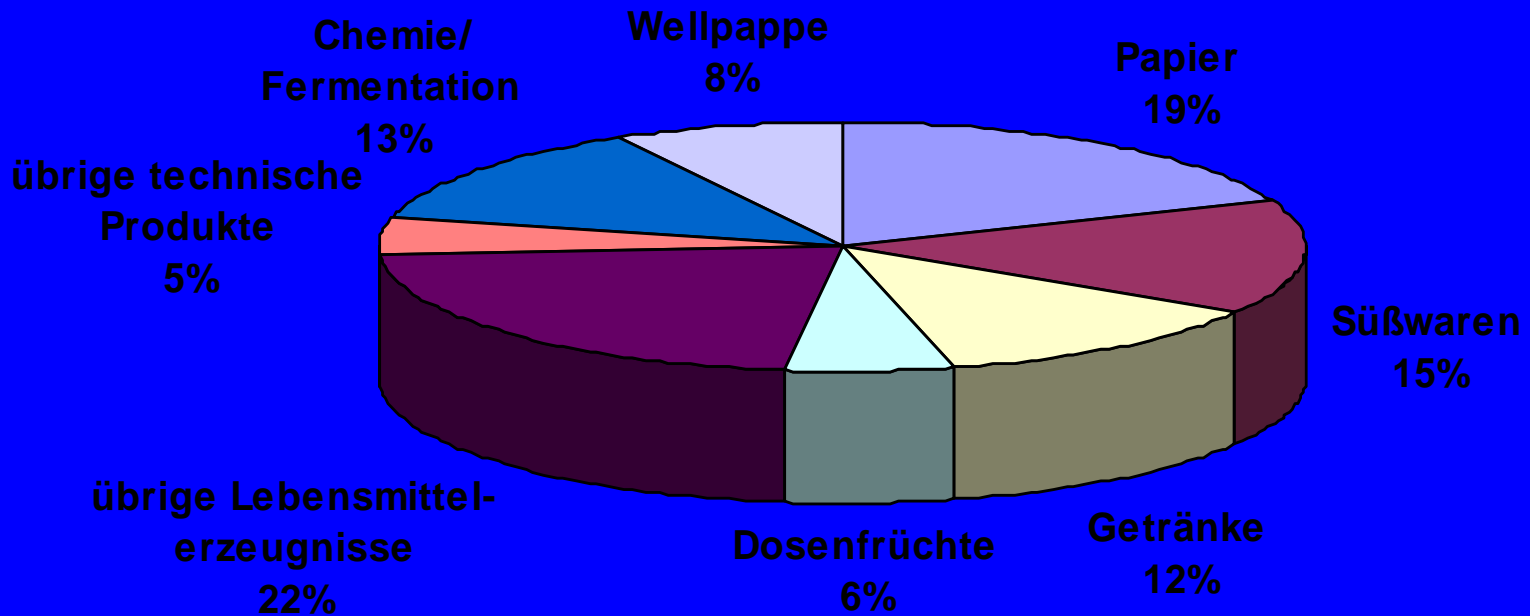
Stärke-Verbrauch, EU, 1995

Gesamtverbrauch: 6 Mio. t

29 % native Stärke

16 % modifizierte Stärke

55 % Biotechnologieprodukte



55 % Nahrungsmittel; 45 % Technische Produkte

Wichtige industrielle Einsatzmöglichkeiten von Stärke

Industriezweig

Papier und Pappe

Baustoffe

Klebstoffe

Kunststoffe

Chemie

Kosmetik

Pharmazie

Produkte

Pack-Papiere, Zeitungspapiere
Graphische Papiere, Wellpappen
laminierter Papiere

Gips-Karton-Platten
Mineralfaser-Platten

Tapetenkleister
Leime für Holzplatten

Verpackungen und Folien

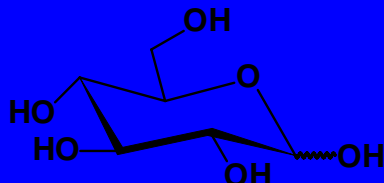
Wäsche-Seifen, Wasch-Pulver
Wasch-Rohstoffe

Zahn-Pasten, Trockenshampoo
Gesichtspuder

Tabletten, Antibiotika
Vitamin C

Stärke

[α -Amylase]
[Glucoamylase]



Glucose

(Glucose-Sirup; 95% Glucose)

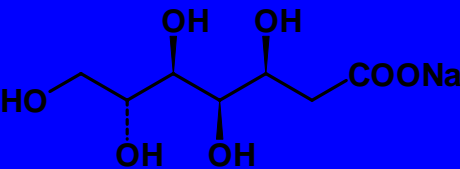
Fermentation

Fermentation

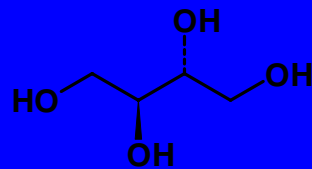
NH_3 / H_2 , [Kat.]

H_2 , [Kat.]

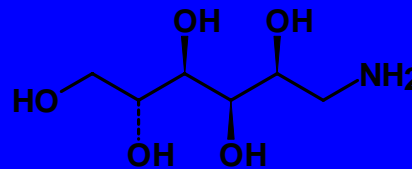
Isomerase



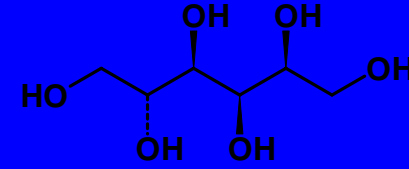
Na-Gluconat



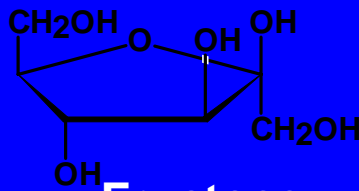
Erytritol



Glucamin

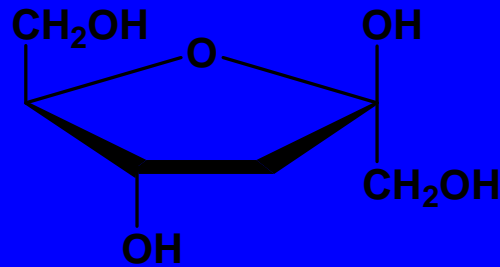


Sorbitol

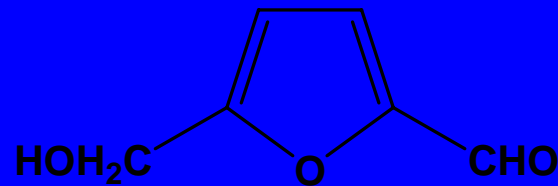
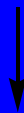


Fructose

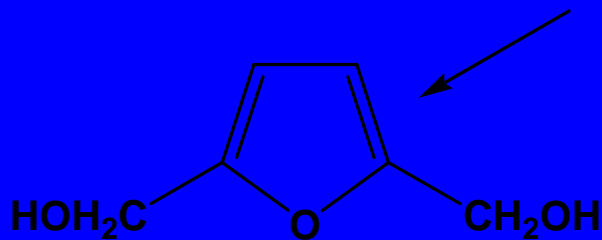
Polyester- und Polyamid-Bausteine aus Fructose



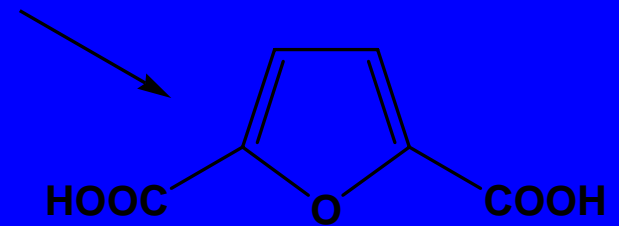
Fructose



Hydroxymethylfurfural
(HMF)

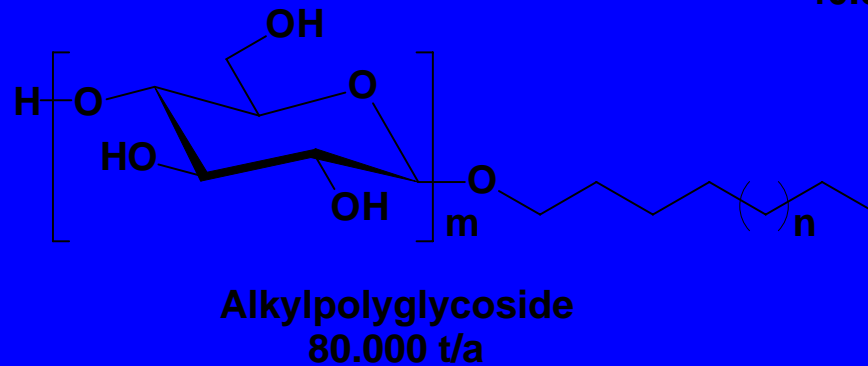
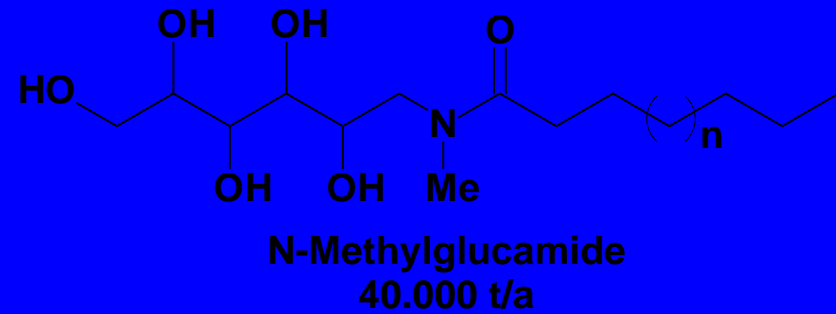
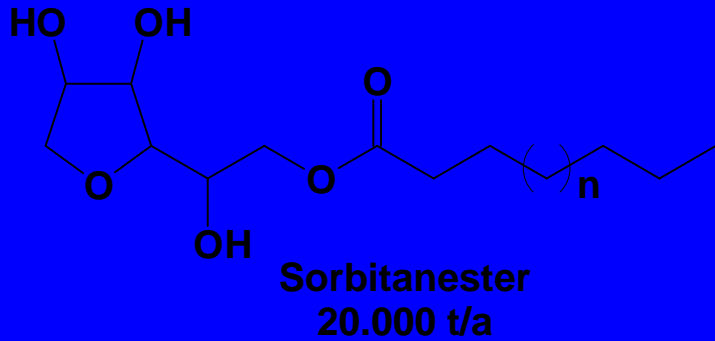
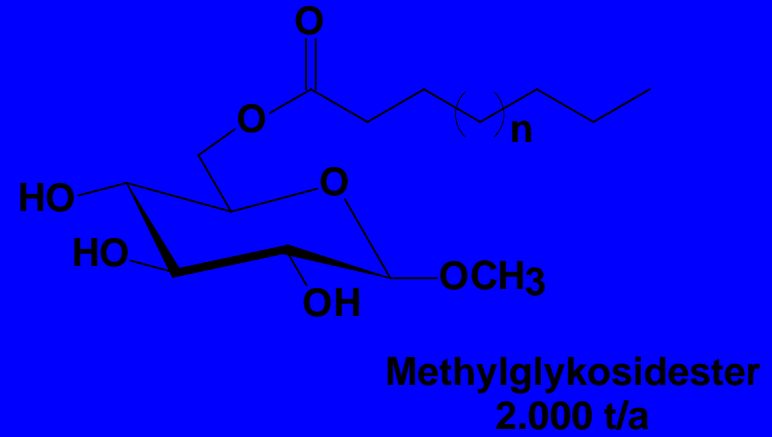
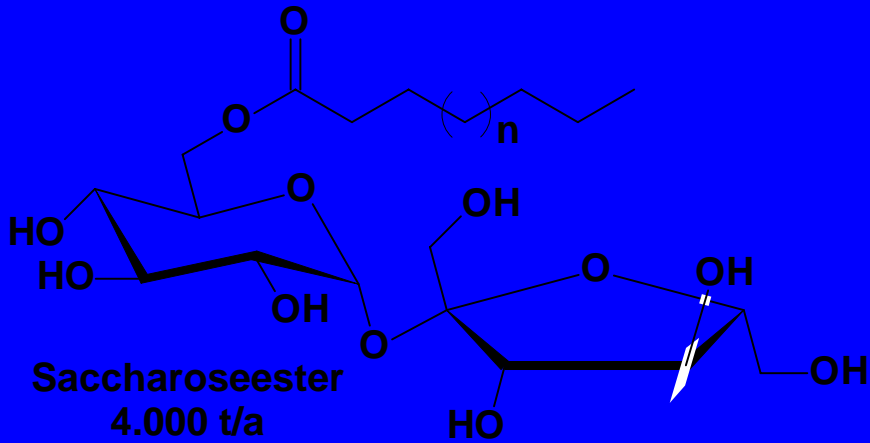


Di(Hydroxymethyl)-furan

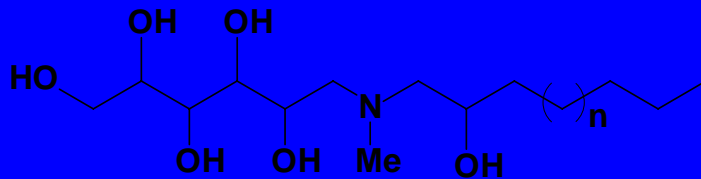
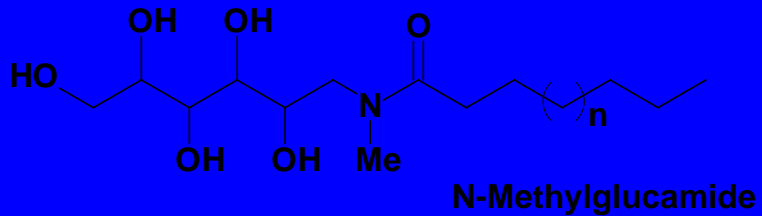
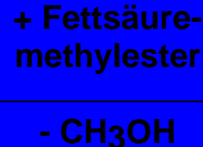
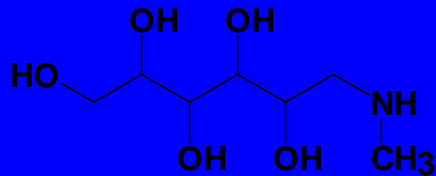
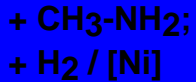
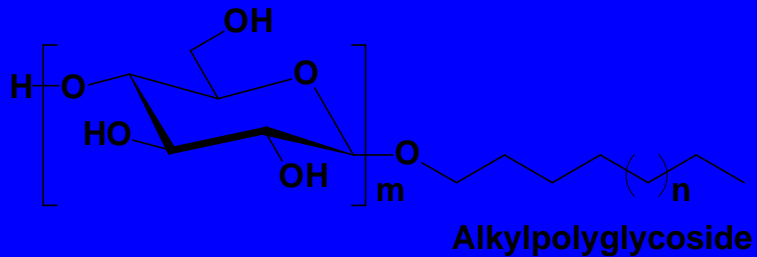
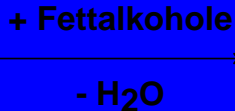
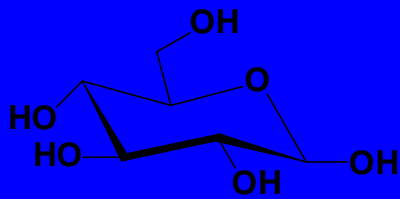
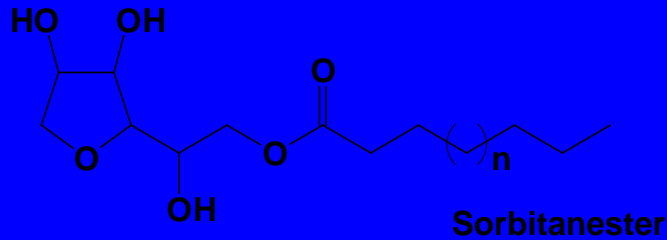
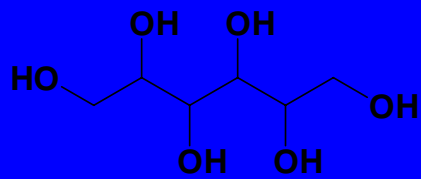


Furandicarbonsäure

Technische Kohlenhydrat - Tenside

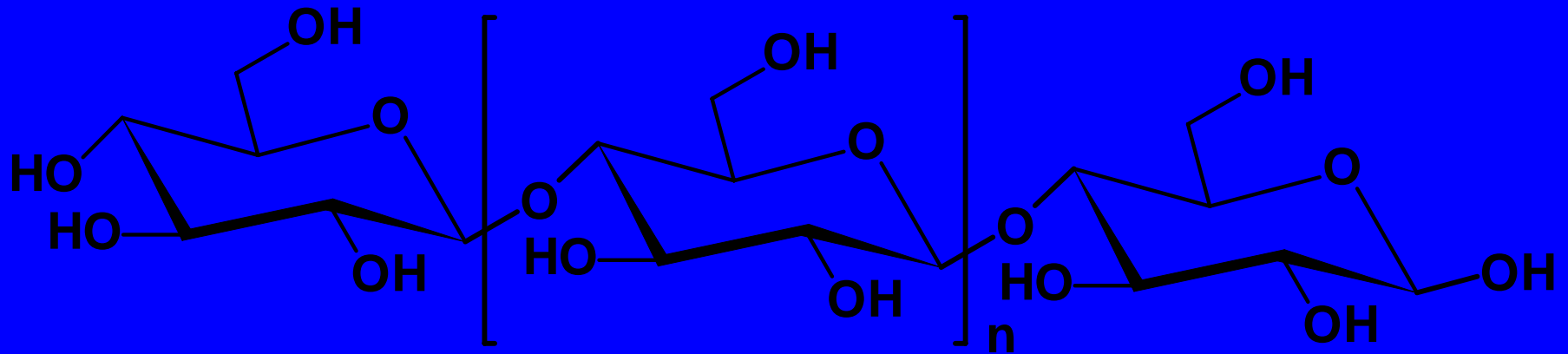


Kohlenhydrat - Tenside auf Basis von Glucose und fettchemischen Bausteinen



N-2-Hydroxyalkyl-N-Methylglucamine

Cellulose

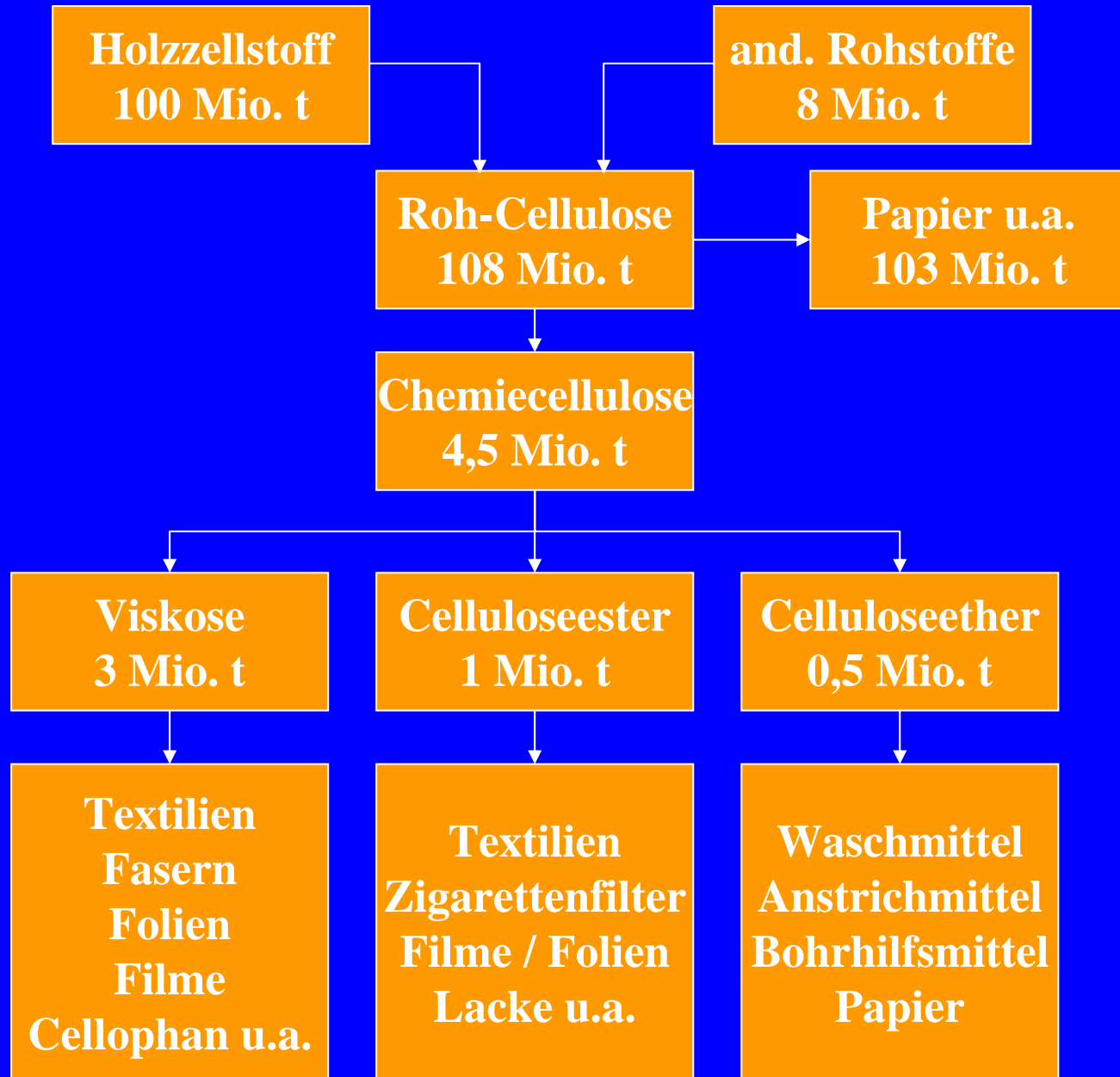


Rohstoffe: Holz (90 %), Baumwolle u.a.

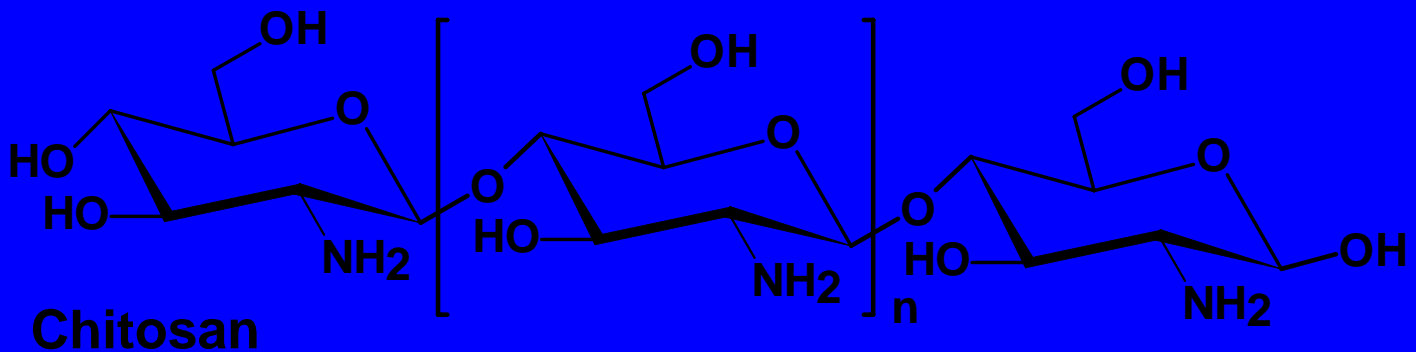
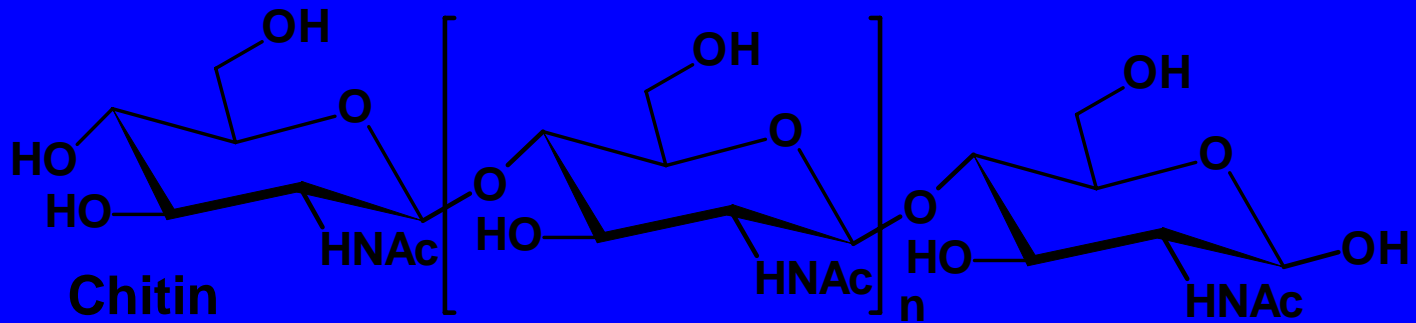
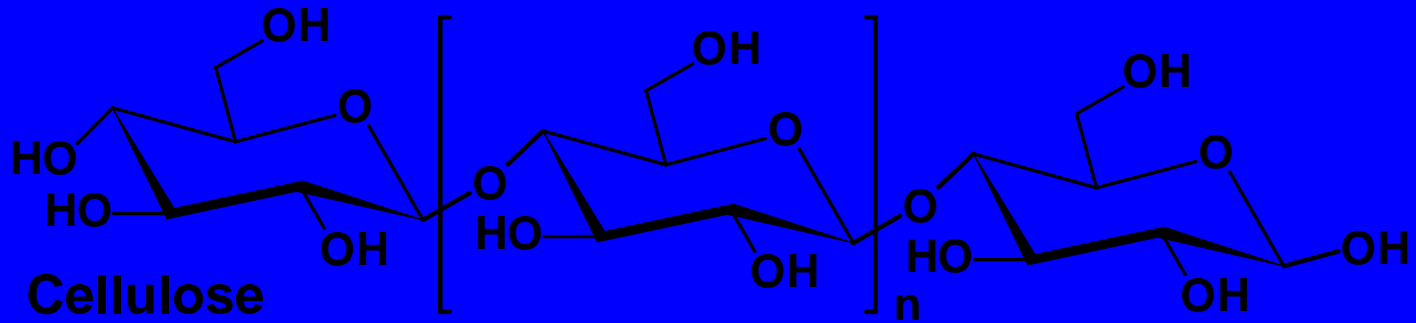
Produktion (Welt, 1983): 108 Mio t Zellstoff

Verwendung: 103 Mio t für Papier, 5 Mio t Chemiecellulose:
Fasern, Vliese, Folien, techn. Additive

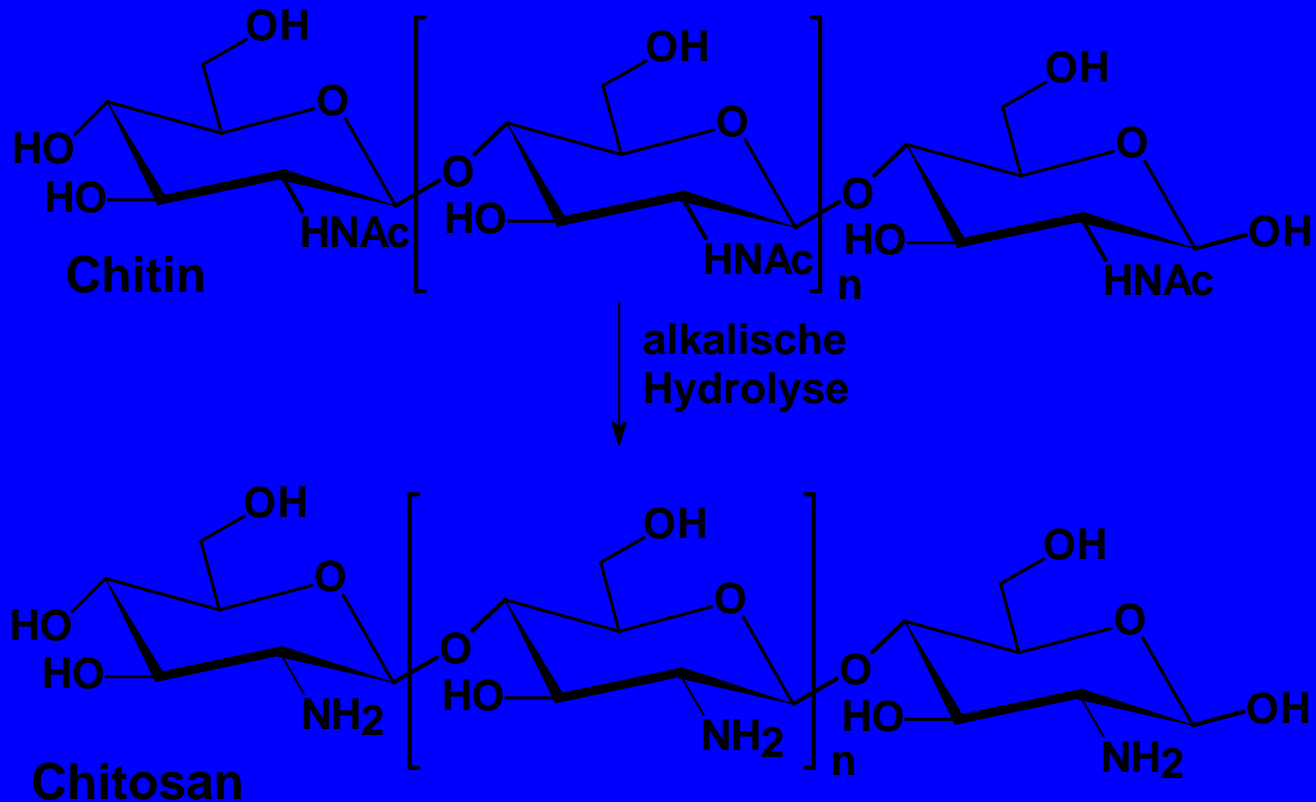
Verwendung von Cellulose; 1983, weltweit



Cellulose, Chitin und Chitosan



Chitin und Chitosan



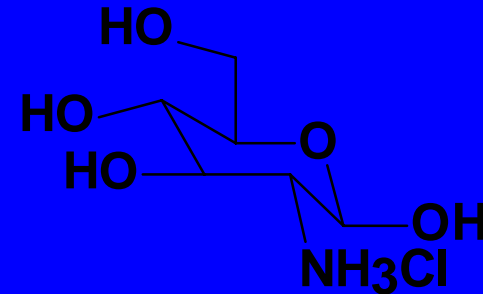
Verwendung:

medizinisches Wundverbände, Dialysemembranen,
Flockungsmittel für Schwermetalle aus Abwassern (Japan)
Nahrungsmittel-Beschichtung (antibakteriell)

2-Glucamin, aus Chitin

Chitin
(z.B. aus
Krabbenschalen)

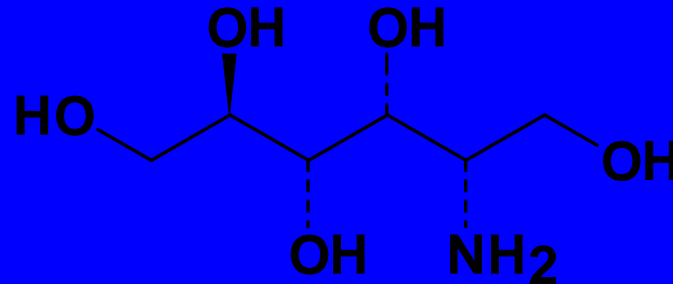
Hydrolyse



Glucosamin

1) $H_2 / [Ni]$

2) Anionen-
tauscher



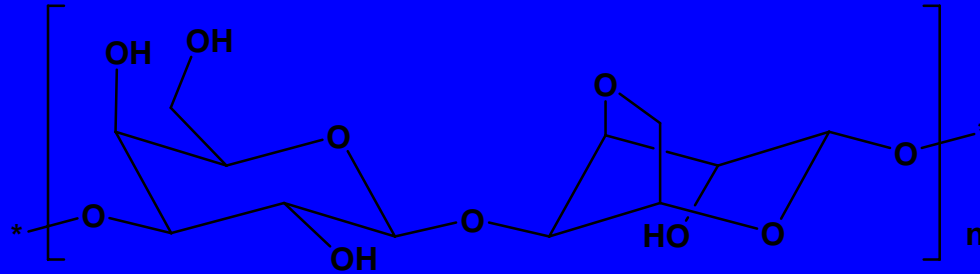
2-Glucamin

Polysaccharide aus Algen

Aus Rotalgen:

Agar

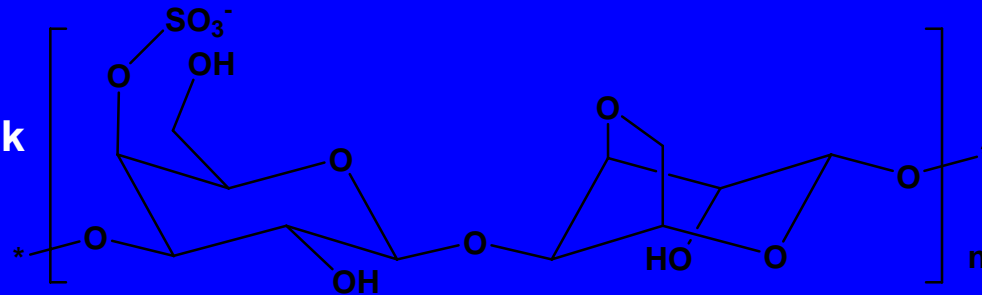
Geliermittel,
Chromatographie



D-Galaktose /
3,6-Anhydro-
L-Galaktose

Carrageenan

Kosmetik, Textildruck



analog mit
sulfatierter
Galaktose

Aus Braunalgen:

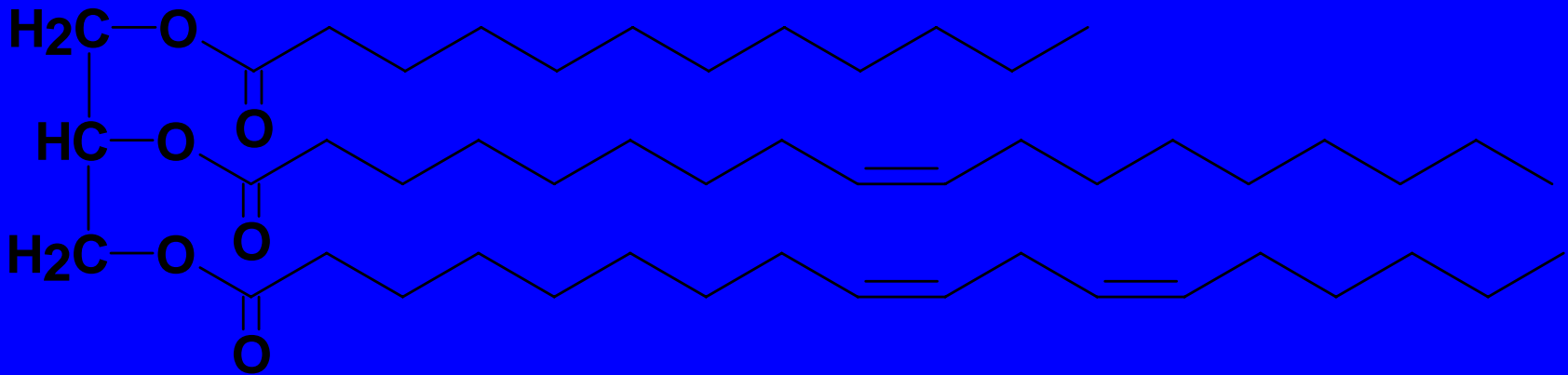
Alginate

Wundauflagen
Dentalmaterial



β-D-Mannuron-
α-L-Guluronsäure

Öle und Fette



Herkunft: 80 % Pflanzenöle, 20 % Tierfette

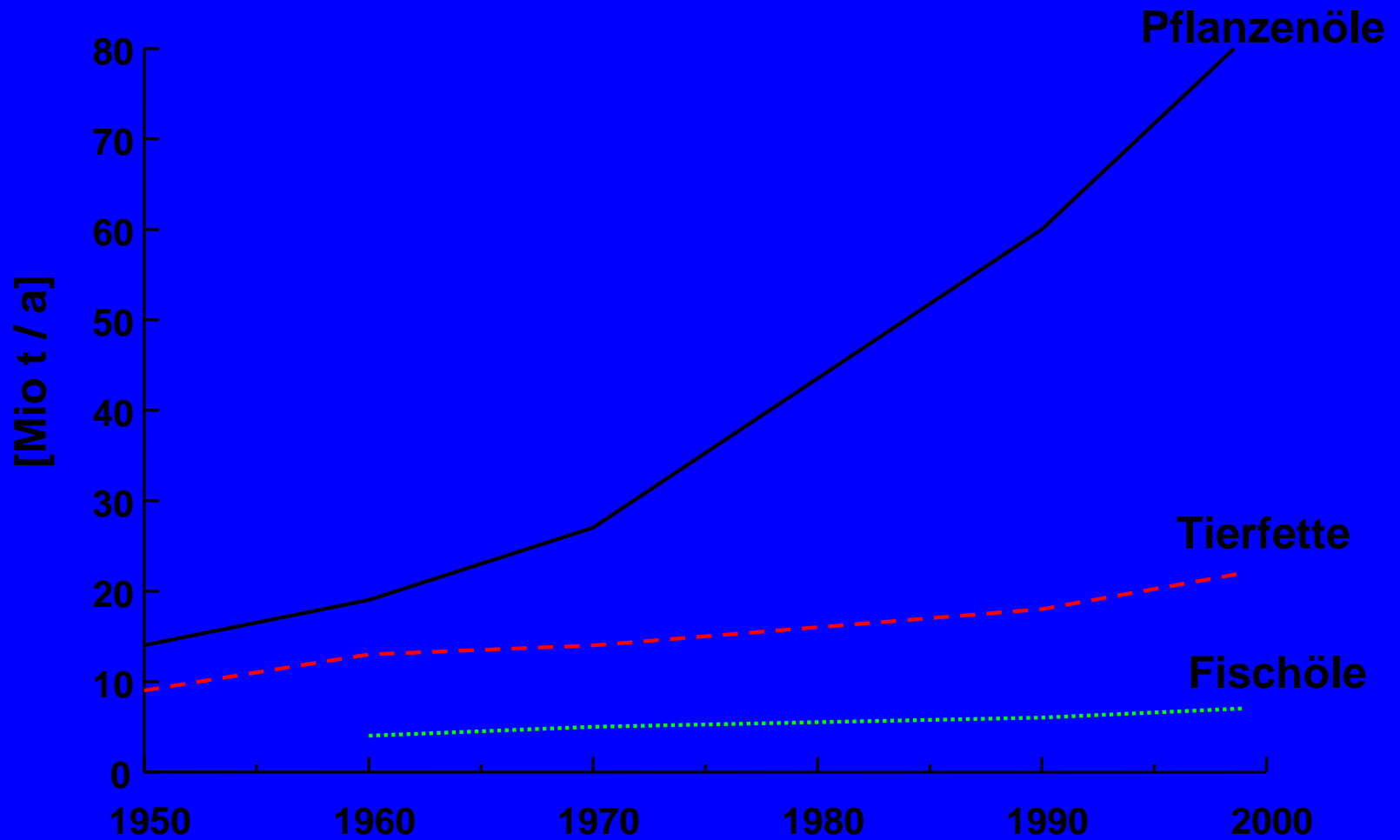
Produktion: 101 Mio t (1998)

Verwendung: 81 % Nahrungsfette

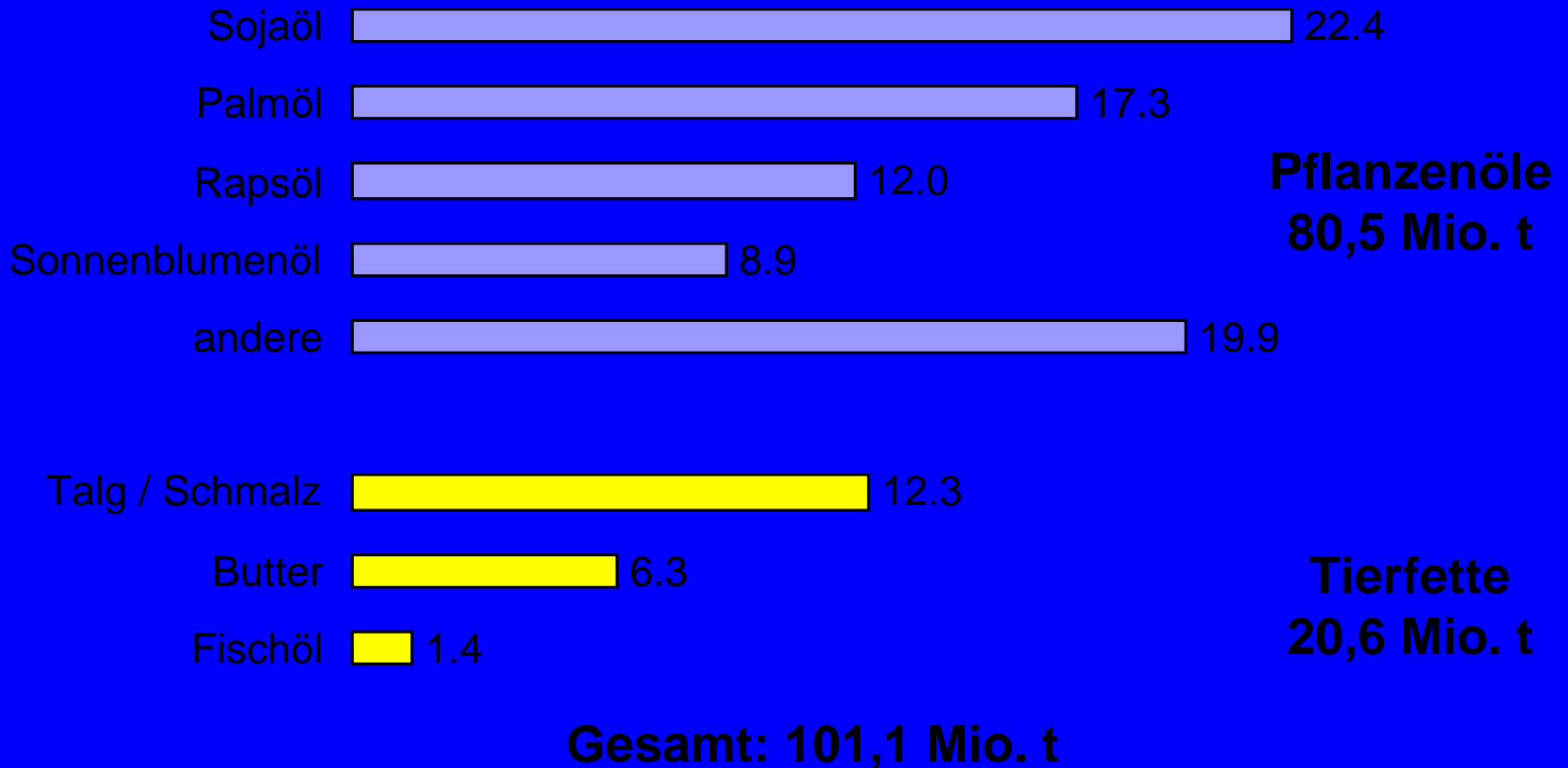
5 % Futtermittel

14 % Chemie und Technik

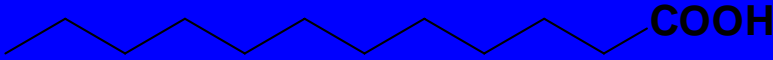
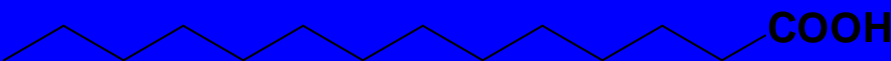


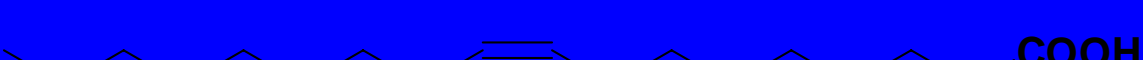


Weltfettproduktion 1950 - 2000



Weltweite Fetterzeugung 1998



Typische Fettsäuren

Laurinsäure		C ₁₂ :0
Myristinsäure		C ₁₄ :0
Palmitinsäure		C ₁₆ :0
Stearinsäure		C ₁₈ :0
Ölsäure		C ₁₈ :1
Linolsäure		C ₁₈ :2
Linolensäure		C ₁₈ :3

Pflanzenöle: ungesättigte C18-Fettsäuren

Tierfette: 50 % ungesättigte C18-Fettsäuren




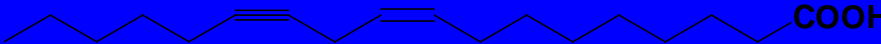
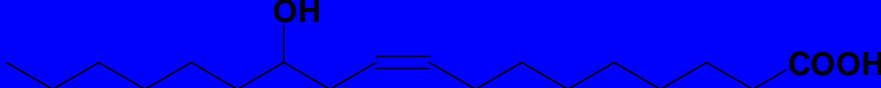
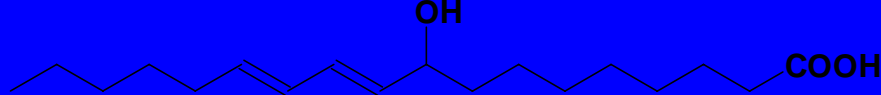
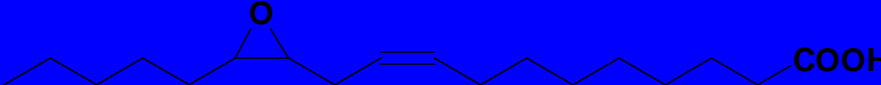
50 % gesättigte C16-/C18-Fettsäuren

Fettsäuremuster von Talg und Pflanzenölen

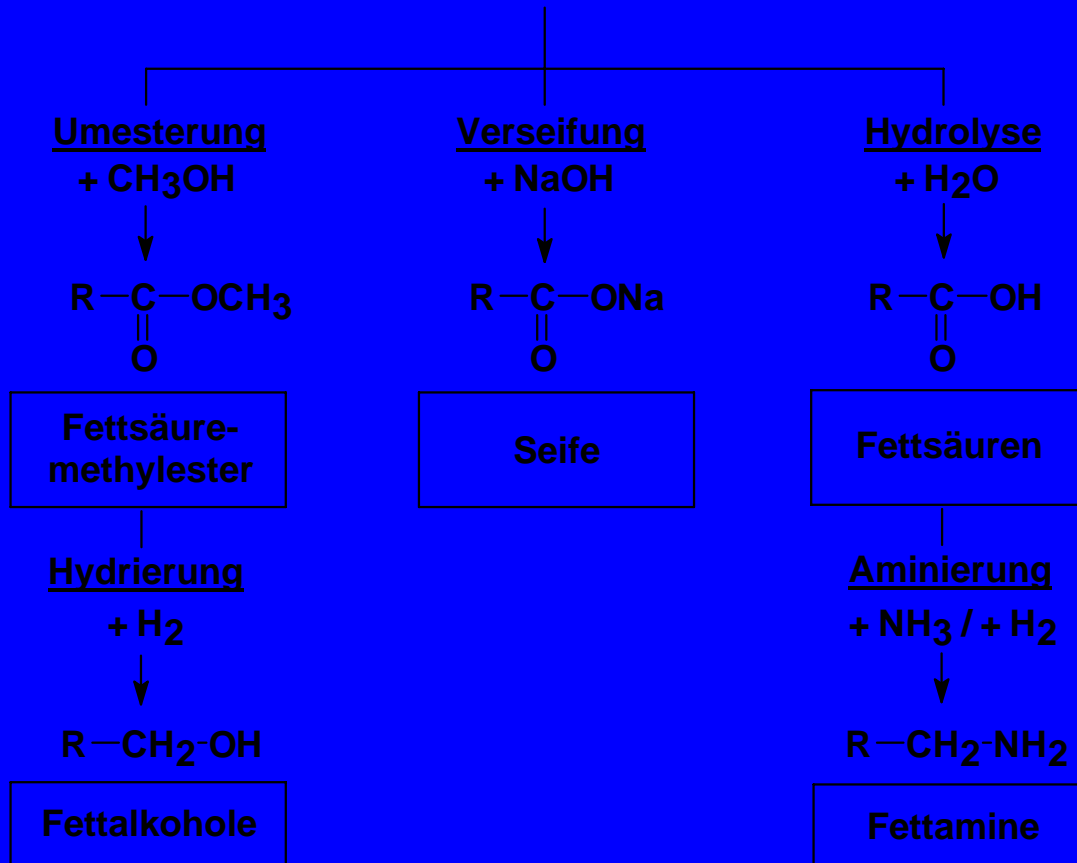
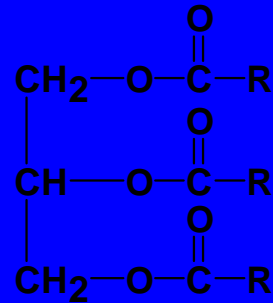
Fett / Öl	Fettsäurezusammensetzung [Gew. %]						
	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	Sonstige
Talg	---	3	25	19	40	4	9
Sojaöl	---	---	8	4	28	53	7
Palmöl	---	2	42	5	41	10	---
Rapsöl	---	---	4	1	60	20	15
SB-Öl	---	---	6	4	28	61	1
Kokosöl	48	17	9	2	7	1	16
Palmkernöl	50	15	7	2	15	1	10

C_{12:0} = Laurinsäure, C_{14:0} = Myristinsäure, C_{16:0} = Palmitinsäure, C_{18:0} = Stearinsäure, C_{18:1} = Ölsäure, C_{18:2} = Linolsäure, SB = Sonnenblume

Ölpflanzen mit ungewöhnlichem Fettsäuremuster

<u>Botanische Bezeichnung</u>	<u>Fettsäure</u>	<u>[%]</u>	<u>Formelbild</u>
Coriandrum sativum	Petroselinsäure	80	
Limnathes alba	5-Eicosensäure	62	
Calendula officinalis	Calendulasäure	55	
Crepis alpina	Crepeninsäure	50	
Ricinus communis	Ricinolsäure	85	
Dimorphotheca pluvialis	Dimorphecols.	60	
Euphorbia lagascae	Vernolsäure	62	

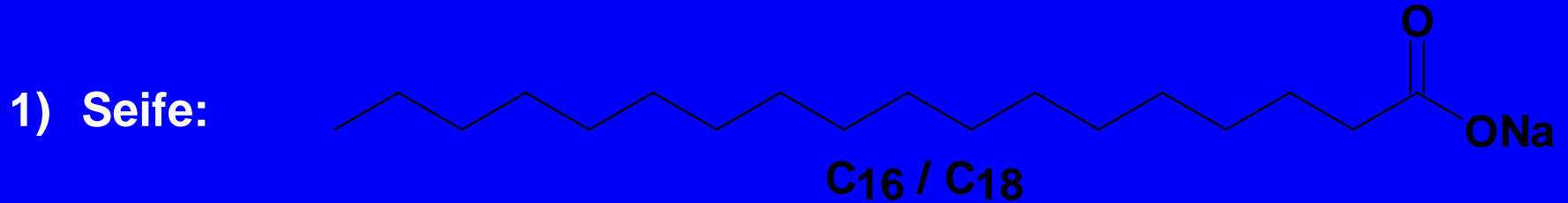
Oleochemische Grundprozesse und Basisprodukte der industriellen Fettchemie



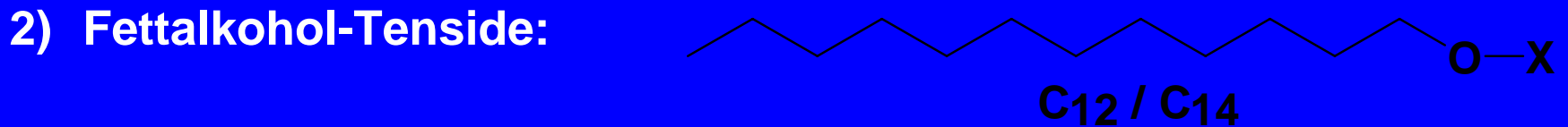
Fettchemische Endprodukte (Auswahl) und ihre Einsatzgebiete

Körperpflege u. Kosmetik	:	Seifen, Cremes, Pasten, Shampoos etc.
Waschen und Reinigen	:	Tenside, Weichspüler
Pharmazie u. Nahrungsmittel	:	Emulgatoren, Feuchthaltemittel, Trennwachse, Suppositorienmassen
Textil- und Lederherstellung	:	div. Hilfsmittel
Kunststoffe und Lacke	:	Alkydharze, Monomere, Weichmacher, Gleitmittel, Druckfarben, Linoleum
Bergbau, Metall-, Erdöl- und Papierindustrie	:	Flotationshilfsmittel, Fließverbesserer, Spülöle, Korrosionsschutz, Schmier- Stoffe, Bohr- u. Schneidöle etc.

Fettchemische Tenside



Rohstoffe: Talg, Palmöl



X = SO₃Na → Fettalkoholsulfate

= (CH₂-CH₂-O)_n-H → Fettalkoholpolyglykoether

= (CH₂-CH₂-O)_n-SO₃Na → Fettalkoholethersulfate

= (Glucose)_n → Alkylpolyglukoside (APG)

Rohstoffe: Kokos- und Palmkernöl

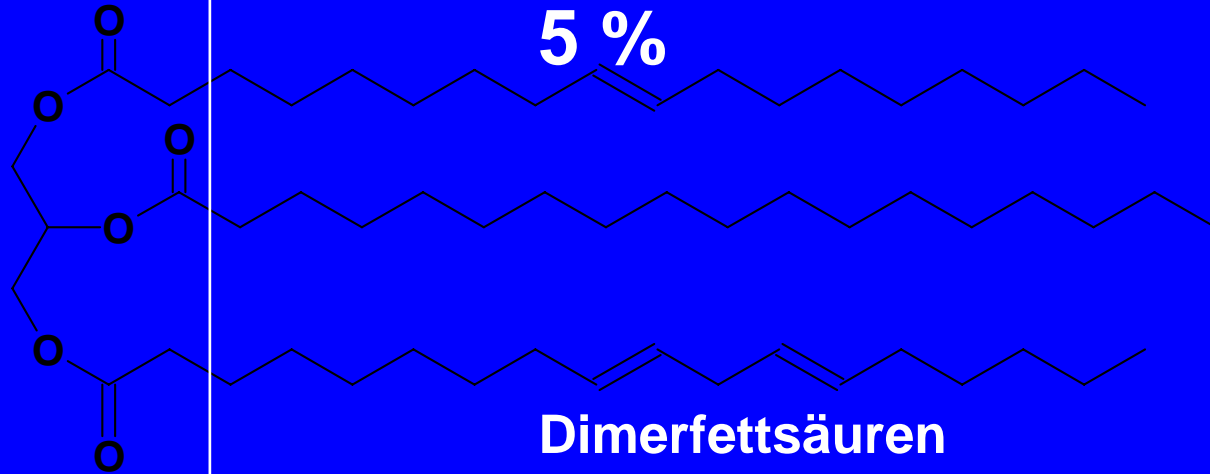
Produkte der industriellen Fettchemie

Carboxylgruppe

Kette (Doppelbindung)

95 %

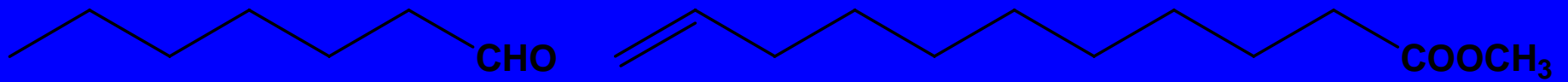
5 %



Seifen
Säuren
Alkohole
Sulfate
Ethersulfate
Nonionics
Ester
Qav's
Amine
Amide

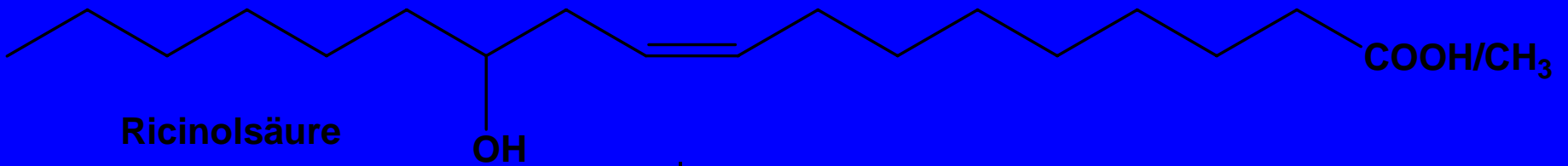
Dimerfettsäuren
Epoxide
Ozonolyseprodukte

Polymerbausteine aus Ricinusöl



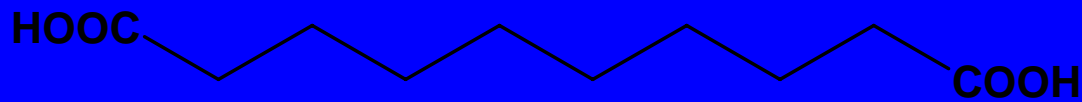
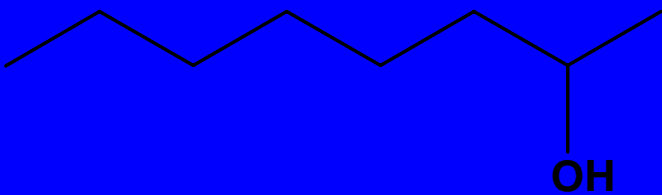
Undecensäure (C11)

↑
500-600°C



Ricinolsäure

↓
NaOH
180-270°C



Sebazinsäure (C10)

Pflanzenöle für Polymere

Polymerbausteine

Tallöl, Sojaöl	: Dimerfettsäuren	→	Polyamide (Klebstoffe, Epoxidharz-Härter)
Sojaöl	: Etherpolyole	→	Polyurethane
Rizinusöl	: 10-Undecensäure	→	Nylon 11
	: Sebacinsäure	→	Polyamid
Talg, C _{18:1} -SB-Öl	: Azelainsäure	→	Polyester, Polyamide, Esteröle

Polymere Materialien

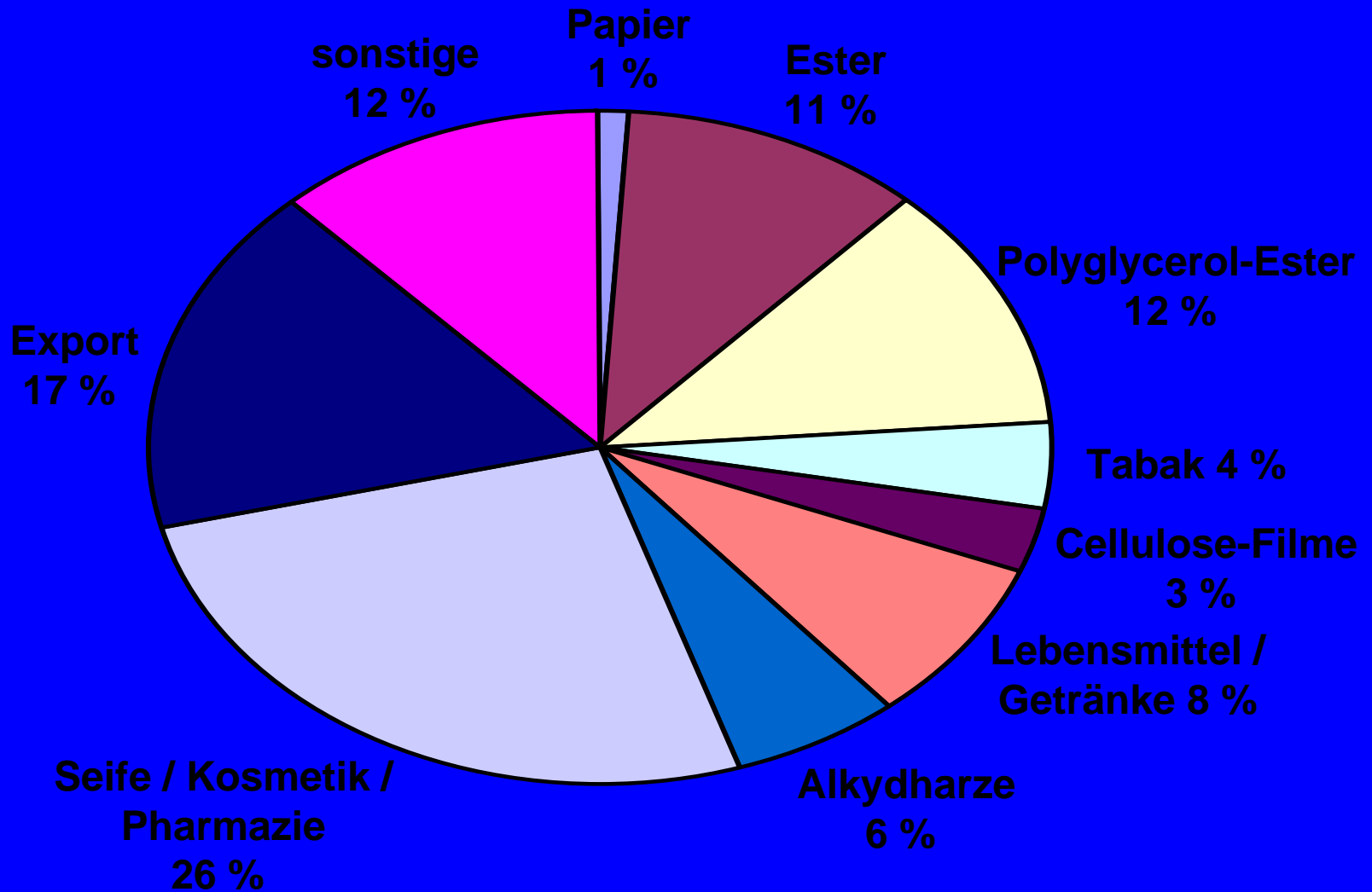
Sojaöl, Rizinusöl und div. andere Leinöl	: Alkydharze, Lacke
	: Bodenbeläge ("Linoleum"), Druckfarben

Hilfsstoffe

Sojaöl	: Epoxide	→	PVC-Weichmacher und Stabilisatoren
C _{22:1} -Rapsöl	: Erucasäureamide	→	Polymeradditive, Gleitmittel

Glycerin - Verwendung

Europa 1997



Pflanzenöle im Schmierstoffsektor

Motoren- und Getriebeöle

Hydrauliköle

Kühlschmiermittel

Schneid- und Bohröle

Sägekettenöle

Gatterfütterungsöle

Betonschalöle und Staubbinderöle

Korrosionsschutzöle

Weichenschmiermittel

Verbrauch an Schmierstoffen / Hydraulikölen

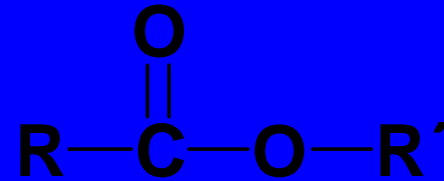
in der BRD: ca. 1,5 Mio t /Jahr

Ester-Schmieröle I

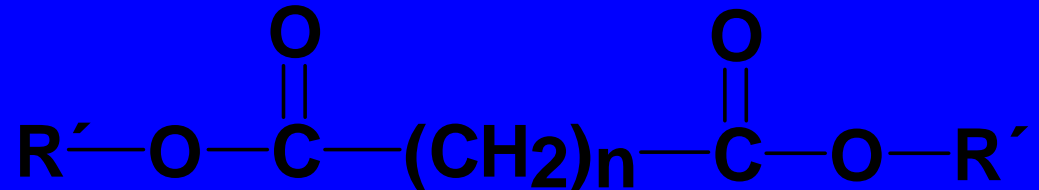
Monoester:

C_{16}/C_{18} – Fettsäuren

C_3-C_8 - Alkohole, Fettalkohole



Diester:



Adipinsäure (C_6): petrochem.

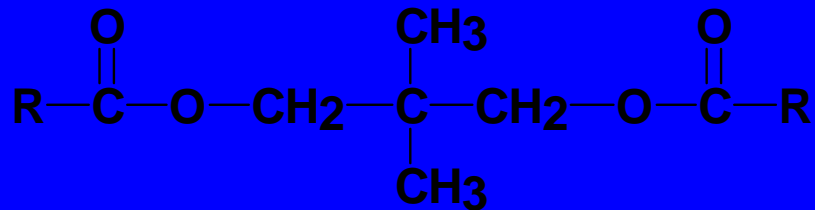
Azelainsäure (C_9): aus Ölsäure

Sebazinsäure (C_{10}): aus Ricinolsäure

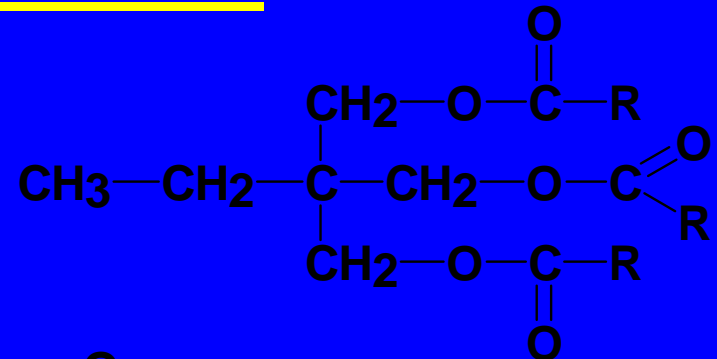
C_4-C_8 - Alkohole, Fettalkohole

Ester-Schmieröle II

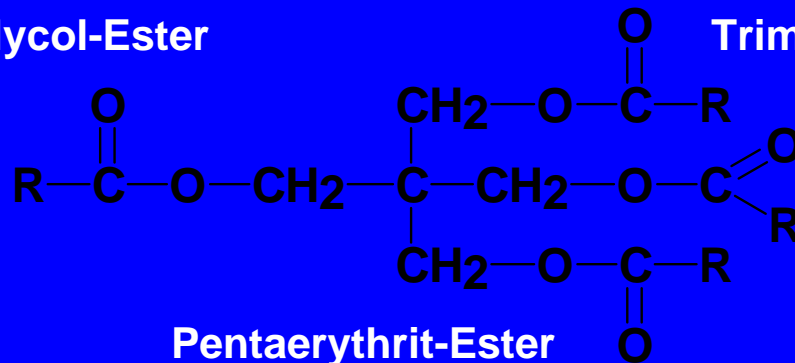
Polyolester:



Neopentylglycol-Ester

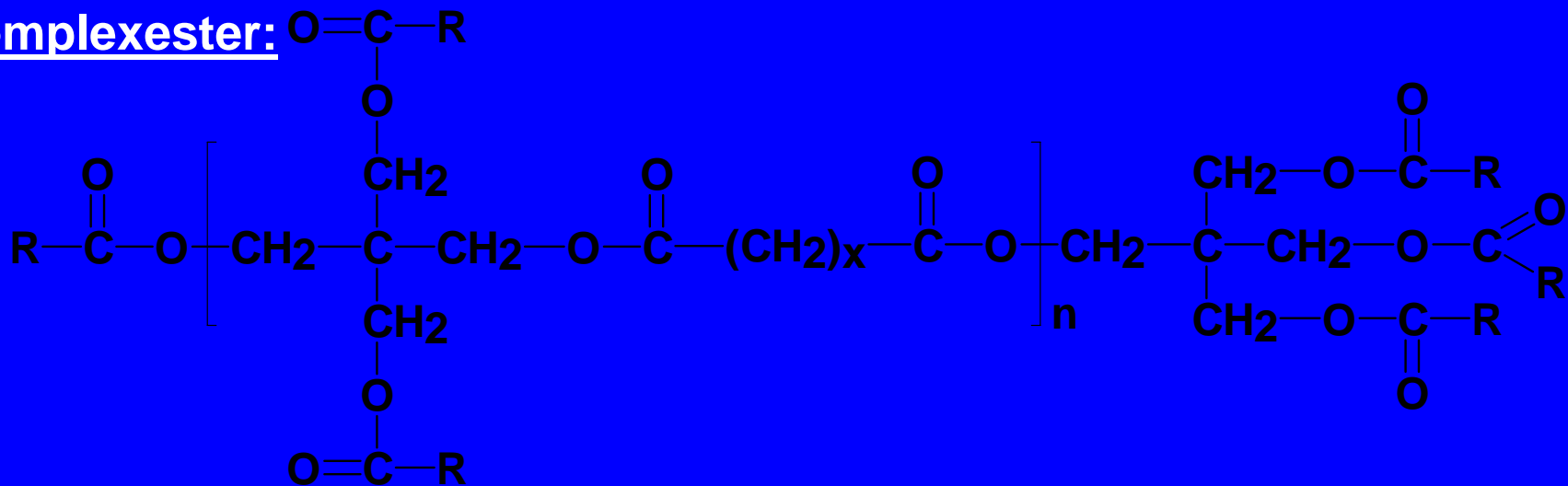


Trimethylolpropan-Ester



Pentaerythrit-Ester

Komplexester:



Proteine

tierische Proteine:

Proteinfasern:

Häute, Felle:

Knochen, Knorpel:

Milch, Molke:

Verwendung

Wolle, Seide

Leder

Gelatine (Foto, Verkapselung)

Casein (Klebstoffe)

pflanzliche Proteine:

Weizen-, Mais-, Soja-, Rapsproteine: Leime, Papierbeschichtung,
Klebstoffe, Kosmetika

pfl./tier./mikrob. Proteine:

Enzyme

Enzyme

>> Katalysatoren der Natur <<

griechisch: "en zyme" = in Sauerteig

= Proteine (Polykondensate von Aminosäuren)

Aufgebaut aus ca 20 unterschiedlichen Aminosäuren

MG: 10.000 – 4.000.000 Da.

20.000 – 70.000 Da. (techn. Enzyme)

- Bestandteil der Nahrung
- Steuerung aller Stoffwechsel-Vorgänge

Rohstoffe: Pflanzen, Tiere, Pilze, Microorganismen

techn. Herstellung: mikrobielle Verfahren / Gentechnik

Verwendung: Biokatalysatoren in der Lebensmittelindustrie (Backwaren, Milchprodukte), der Getränkeindustrie (Säfte, Bier), der Pharmaindustrie, der organischen Synthese sowie Komponenten in Waschmitteln

Enzyme

Vorkommen

~ 25.000	Enzyme in der Natur
2.500	Enzyme sind bekannt
300	Enzyme sind kommerziell erhältlich
50	Enzyme in industriellen Mengen

Eigenschaften

- hohe Substratspezifität
- hohe Umsatzraten
- regio- und enantioselektiv, chiral
- milde Temperaturen
- physiologische pH-Werte
- biologisch abbaubar
- immobilisierbar

Weltmarkt für industrielle Enzyme: 2,3 Mrd. DM (1996)

Biokonversion nachwachsender Rohstoffe

**„Technische Produkte durch Umwandlung
von Stoffen der Natur mit Methoden der Natur“**

Biotechnologische Konversion

1. Biologischer Abbau

Abfall- und Reststoffe

Kläranlagen

Kompostierungen

Biogas-Anlagen

$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$

CH_4

2. Bioethanol

Zucker, Stärke

Fermentation

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

3. Wirkstoffe

Zucker, Fette

Biokatalyse

Vitamine,

Antibiotika

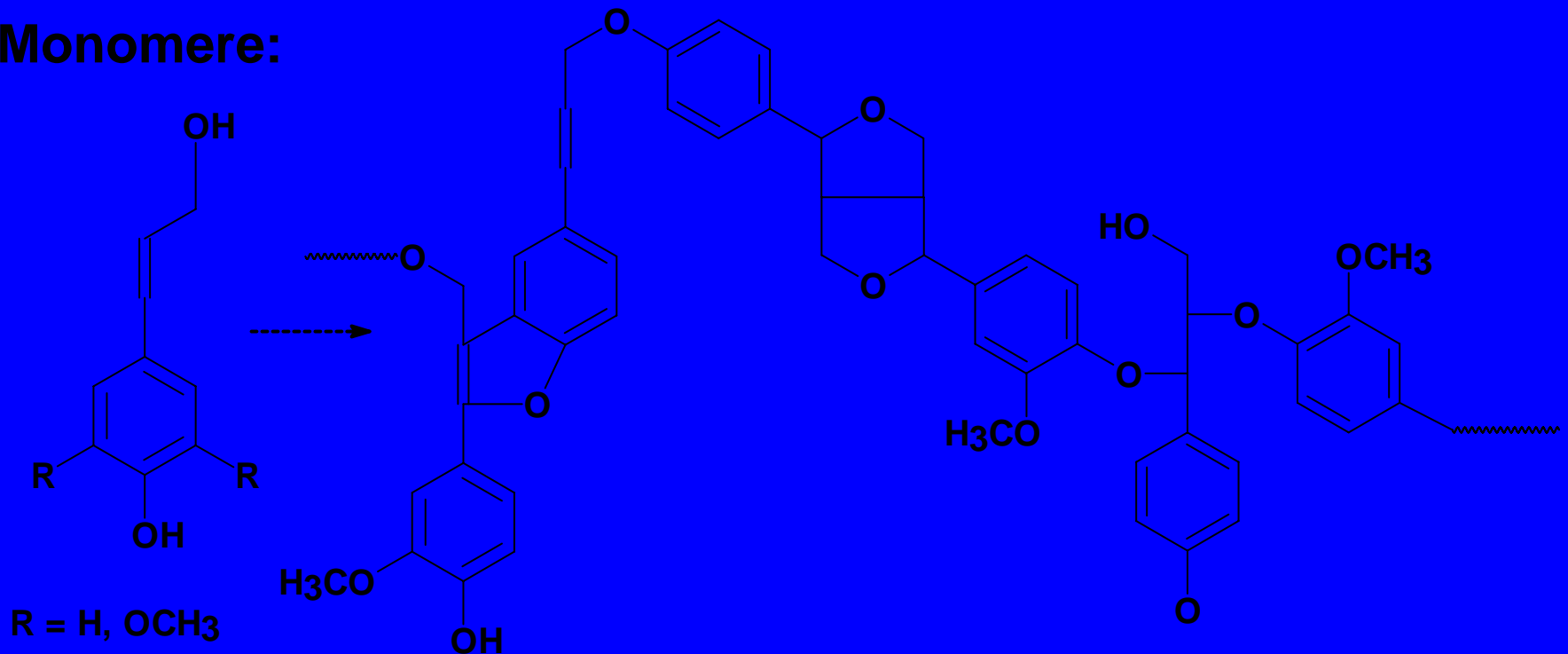
Lignin

„Zement der Natur“,

Bestandteil von Holz: 20-30%

Vernetztes Polymer aus Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapinalkohol

Monomere:



Verwendung: Ligninsulfonate (= techn. Tenside)